

Desaminierungsreaktionen, 31¹⁾

Zerfall von Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Ulrich Richarz

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 19. August 1977

exo-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-diazonium-Ionen (**16**) wurden durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs (**15**) in Methanol erzeugt. In schwach alkalischer Lösung entstanden als Hauptprodukte 3-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cyclooctadien (**18**) und 5-Methoxy-1(*Z*),3(*E*)-cyclooctadien (**19**). Die Konfiguration von **18** und **19** entspricht dem Abfangen einer „halbgeöffneten“ Zwischenstufe der disrotatorischen Reaktion von **16**. In Gegenwart von Natriummethylat wurden statt **18** und **19** 8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en (**17**) und 8-*syn*-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-6-en (**20**) gebildet. Diese Produkte leiten sich wahrscheinlich von den Carbenen **33** und **36** ab. Zum Vergleich erzeugten wir aus den Tosylhydrazonen **34** und **42** die entsprechenden Diazoverbindungen und untersuchten deren Reaktionsprodukte mit Methanol.

Deamination Reactions, 31¹⁾

Decomposition of Bicyclo[5.1.0]oct-2-ene-8-diazonium Ions

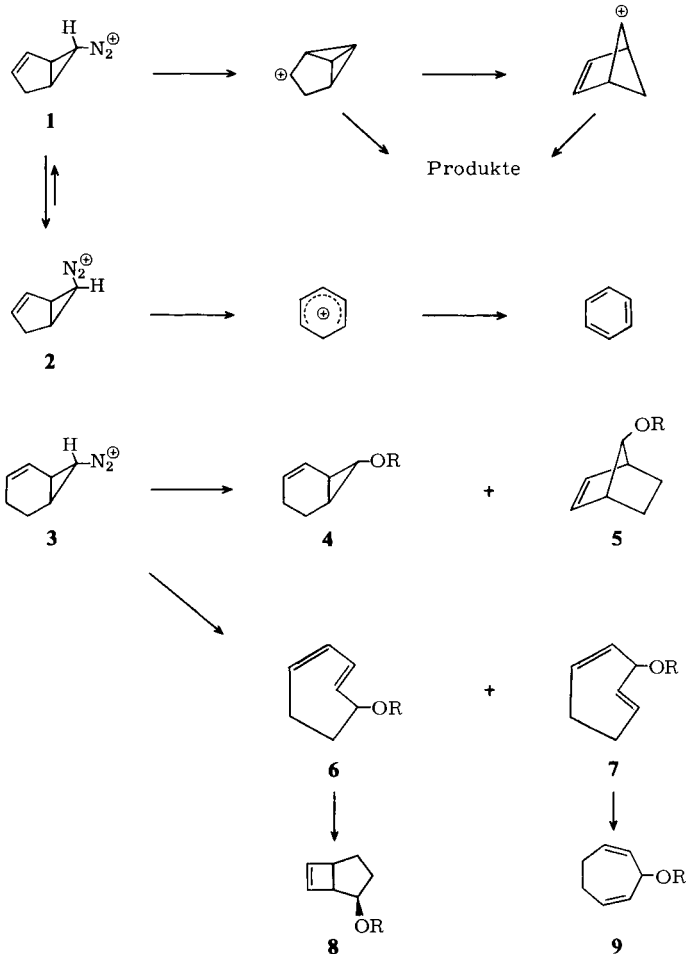
exo-Bicyclo[5.1.0]oct-2-ene-8-diazonium ions (**16**) have been generated in methanol from the corresponding nitrosoarene (**15**) and base. In weakly alkaline solution the major products were 3-methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cyclooctadiene (**18**) and 5-methoxy-1(*Z*),3(*E*)-cyclooctadiene (**19**). The disrotatory reaction of **16** may have been intercepted at an intermediate stage to give the observed configurations of **18** and **19**. In the presence of sodium methoxide, 8-*exo*-methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-ene (**17**) and 8-*syn*-methoxybicyclo[3.2.1]oct-6-ene (**20**) were formed to the exclusion of **18** and **19**. These products are probably derived from the carbenes **33** and **36**. For comparison, diazo compounds were generated from the tosylhydrazones **34** and **42** to study the products of their decomposition in methanol.

exo-Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-diazonium-Ionen (**1**) reagieren in schwach alkalischer Lösung unter Beteiligung der Doppelbindung²⁾. Eine Ringöffnung ist hier nur nach Isomerisierung zum *endo*-Diazonium-Ion **2** möglich. Bei *exo*-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-diazonium-Ionen (**3**) findet man neben Direktsubstitution (→ **4**) und Doppelbindungsbeteiligung (→ **5**) auch Ringöffnung¹⁾. Die Primärprodukte der Ringöffnung sind als *cis,trans*-Cycloheptadiene nicht isolierbar; **6** stabilisiert sich durch Cyclisierung zu **8**, **7** durch *trans* → *cis*-Isomerisierung zu **9**.

In dieser Arbeit untersuchen wir *exo*-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-diazonium-Ionen (**16**) als weiteres Glied der homologen Reihe. Dabei interessierte besonders, ob bei **16** eine Doppelbindungsbeteiligung noch mit der Ringöffnung zu konkurrieren vermag.

¹⁾ 30. Mittel.: W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1873 (1978), vorstehend.

²⁾ W. Kirmse und F. Scheidt, Angew. Chem. 83, 251 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 263 (1971).

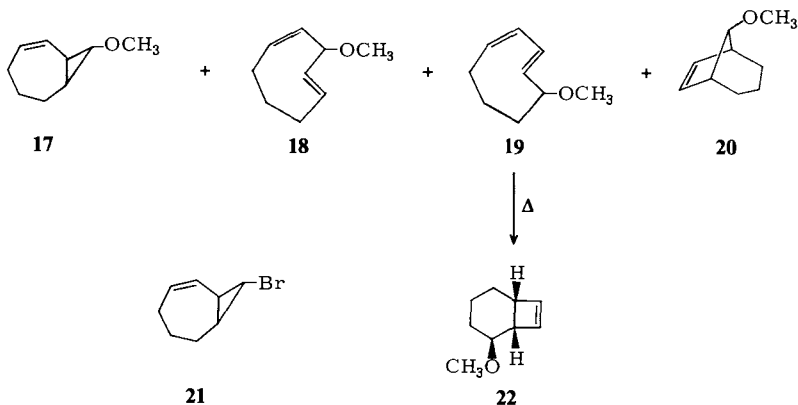
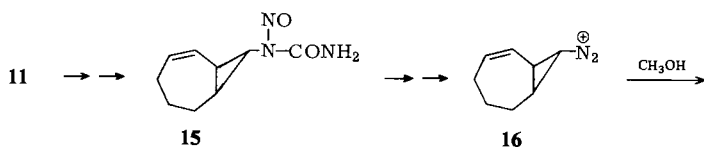
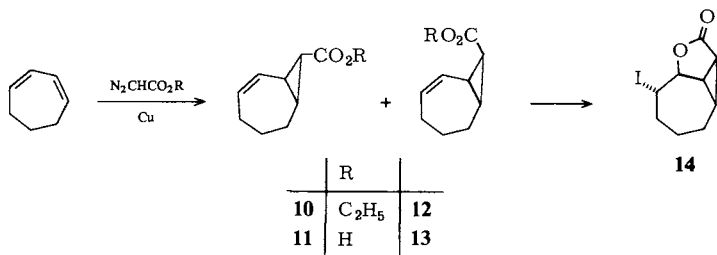


Alkalische Spaltung von *N*-(Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (15)

Die kupferkatalysierte Addition von Diazoessigsäure-ethylester an 1,3-Cycloheptadien ergab *exo*- und *endo*-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-carbonsäure-ethylester (10 bzw. 12) im Verhältnis 83 : 17. Nach alkalischer Hydrolyse wurde aus dem Säuregemisch 11 + 13 die *endo*-Säure 13 durch Bildung des Iodlactons 14 entfernt³⁾. Durch Curtius-Abbau, Umsetzung des Isocyanats mit Ammoniak zum Harnstoff und Nitrosierung mit Distickstofftetroxid erhielt man den Nitrosoharnstoff 15. Analoge Umsetzungen der *endo*-Säure 13 gelangen nicht. Das intermediäre Isocyanat dürfte hier eine Cope-Umlagerung erfahren, wie sie vom 2-*cis*-Vinylcyclopropylisocyanat bekannt ist⁴⁾.

³⁾ Analog zur Trennung der Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-carbonsäuren: J. A. Berson und E. S. Hand, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1978 (1964).

⁴⁾ E. Voegel, R. Erb, G. Lenz und A. A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. **682**, 1 (1965).



Die alkalische Spaltung von **15** in Methanol⁵⁾ ergab die Ether **17–20**. Die Produktverteilung (Tab. 1) war stark von der Basenkonzentration abhängig. In schwach alkalischer Lösung entstanden überwiegend Produkte der Ringöffnung (**18** und **19**) neben wenig 8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en (**17**). In Gegenwart von Natriummethylat nahm die Ausbeute an **17** zu; hauptsächlich entstand das Umlagerungsprodukt **20**, während **18** und **19** nicht nachweisbar waren. Diese Befunde wurden durch katalytische Hydrierung der Produktgemische bestätigt.

Durch präparative Gaschromatographie wurden aus der schwach alkalischen Desaminierung **18** und **19**, aus der Natriummethylat-Reaktion **17** und **20** isoliert. Die Abtrennung von **19** gelang nur schwierig und nicht in völlig reiner Form, da **19** bereits bei 80–90°C in **22** übergeht.

⁵⁾ Übersicht und Literatur zum Reaktionsverlauf: *W. Kirmse, Angew. Chem.* **88**, 273 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 251 (1976).

Tab. 1. Produkte der alkalischen Spaltung von **15** in Methanol

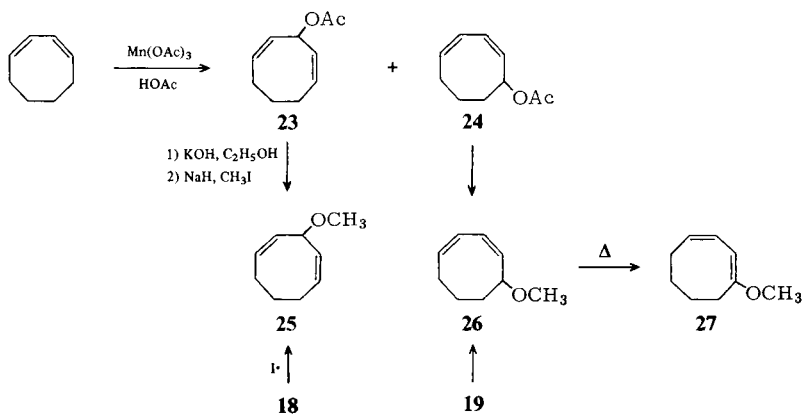
Base	Ausb. (%)	Zusammensetzung (%)				unbekannt ^{a)}
		17	18	19	20	
NaHCO ₃ ^{b)}	90	2.3	56.4	40.0	—	1.3 (2)
0.4 M NaOCH ₃	53	23.6	—	—	73.6	2.8 (4)

^{a)} In Klammern Zahl der nicht identifizierten Produkte.

^{b)} Suspension von 4 mol Base/mol **15**.

Konstitution der Reaktionsprodukte

8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en (**17**) wurde durch sein NMR-Spektrum ($J_{1,8} = J_{7,8} = 2.6$ Hz) und durch katalytische Hydrierung zu 8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octan⁶⁾ identifiziert. Die Spektren von **20** stimmten mit denen eines authentischen Präparats⁷⁾ überein. **18** und **19** werden als Produkte der silberionenkatalysierten Methanolyse von **21** ohne nähere Angaben erwähnt⁸⁾. Da für den Reaktionsablauf auch die relative Konfiguration von **18** und **19** wichtig ist, war eine genauere Charakterisierung notwendig. Katalytische Hydrierung beider Verbindungen ergab Cyclooctylmethylether. Durch Iod wurden **18** und **19** zu den *cis,cis*-Cyclooctadienen **25** bzw. **26** isomerisiert. Diese Verbindungen wurden zum Vergleich aus dem Acetatgemisch **23** + **24** hergestellt, das man durch Umsetzung von 1,3-Cyclooctadien mit Mangan(III)-acetat erhielt⁹⁾. Die Zuordnung ergibt sich u. a. aus der leichten 1,5-Wasserstoffverschiebung in **26** zum Enolether **27**. Damit ist **18** als 1,4-Dien und **19** als 1,3-Dien identifiziert.



Monosubstituierte *trans*-Cyclooctene zeigen eine ungewöhnliche Form der Diastereomerie; zu der Chiralitätsebene des *trans*-Cyclooctens tritt das Chiralitätszentrum des asymmetrisch substituierten C-Atoms. Von den beiden möglichen Diastereomeren von

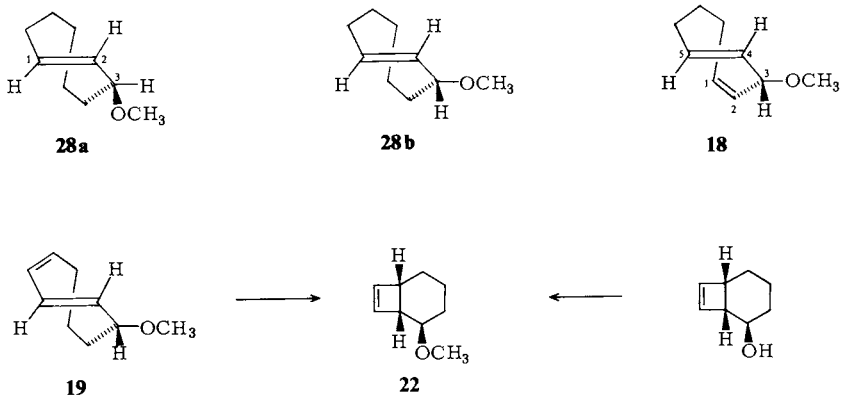
⁶⁾ F. Scheidt und W. Kirmse, Chem. Ber. **109**, 1856 (1976).

⁷⁾ B. A. Hess, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5657 (1969); **93**, 1000 (1971).

⁸⁾ M. S. Baird und C. B. Reese, Tetrahedron Lett. **1971**, 4637.

⁹⁾ Zur Oxidation von Alkenen mit Mangan(III)-acetat vgl. J. R. Gilmore und J. M. Mellor, J. Chem. Soc. C **1971**, 2355; A. Kasahara, R. Saito und T. Izumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2610 (1973).

18 und **19** wird bei der alkalischen Spaltung von **15** offenbar nur jeweils eines gebildet. Die Konfigurationszuordnung ist bei **18** mit Hilfe des NMR-Spektrums möglich, da *Whitham* und *Wright* die beiden Diastereomeren des 3-Methoxy-1(*E*)-cyclooctens (**28**) auf stereochemisch eindeutigem Weg hergestellt haben¹⁰⁾. Sie fanden für das (2*RS*,3*SR*)-Isomere **28a** $J_{2,3} = 2.1$ Hz, für das (2*RS*,3*RS*)-Isomere **28b** $J_{2,3} = 9.0$ Hz. Bei **18** läßt sich die relevante Kopplung $J_{3,4} = 8.6$ Hz aus dem 360-MHz-Spektrum entnehmen, in dem alle Vinylprotonen Kopplungsmuster annähernd 1. Ordnung ergeben. 4-H erscheint bei tiefstem Feld ($\delta = 5.92$) und zeigt neben der Aufspaltung durch 3-H noch die *trans*-Kopplung $J_{4,5} = 16.8$ Hz. **18** besitzt demnach die gleiche relative Konfiguration wie **28b**.



Die Stereochemie von **19** ließ sich nicht aus dem NMR-Spektrum ableiten, ergab sich aber aus der Cyclisierung zu **22**. Die **28b** entsprechende Konfiguration von **19** muß zur *exo*-Stellung der OCH₃-Gruppe in **22** führen. Ein Vergleichspräparat wurde aus *exo*-Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-ol dargestellt, dessen Konfiguration eindeutig gesichert ist¹¹⁾. Das *endo*-Isomere von **22** entstand aus **19** nicht und war auch nicht nach Erwärmen des Produktgemischs aus der Desaminierung von **15** nachweisbar.

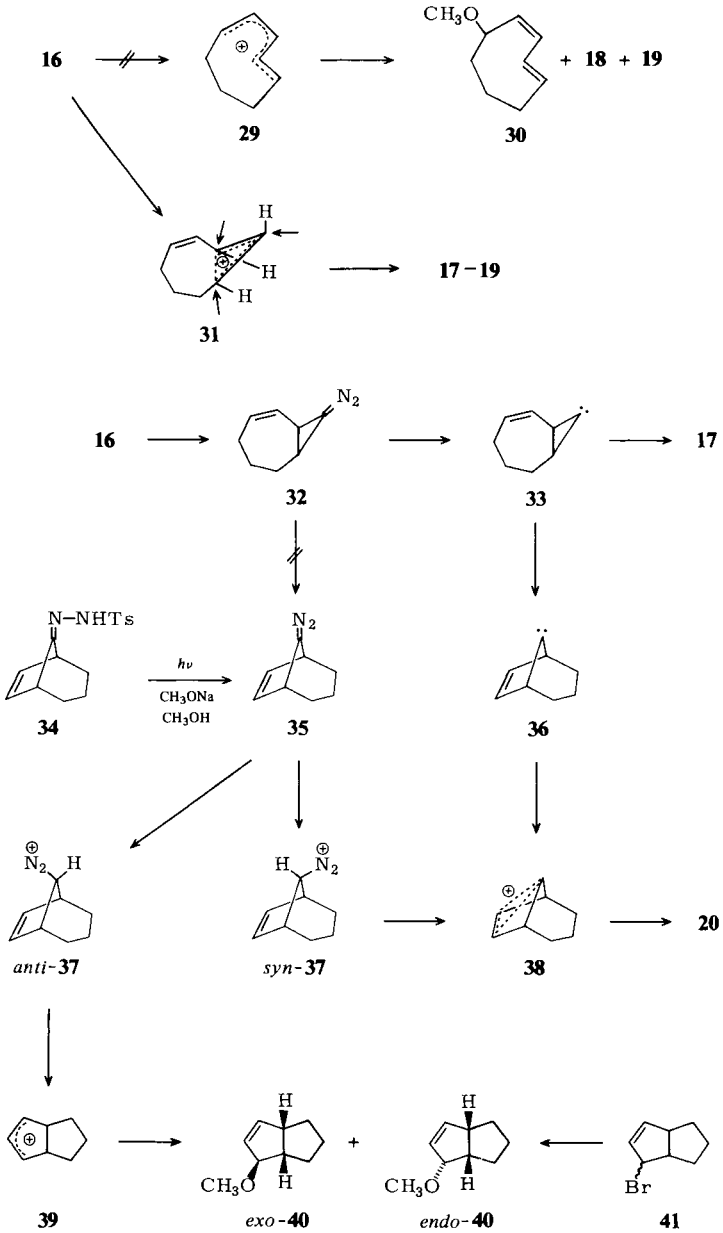
Bildungsweise der Reaktionsprodukte

Die Desaminierung von **15** verläuft sehr übersichtlich und vermittelt durch ihre starke Basenabhängigkeit wertvolle Informationen. In schwach alkalischer Lösung (NaHCO₃) bestimmt der Zerfall des Diazonium-Ions **16** das Reaktionsgeschehen. Unter diesen Bedingungen entstehen keine Produkte, die auf eine Beteiligung der Doppelbindung hinweisen. Wie schon an anderer Stelle diskutiert¹⁾, ist die Konfiguration von **18** und **19** vereinbar mit dem Angriff des Nucleophils auf ein „halboffenes“ Cyclopropyl-Kation **31**, aber nicht beweisend für eine solche Zwischenstufe. Ein delocalisiertes Cyclooctadienyl-Kation **29** ist als Ergebnis der disrotatorischen Ringöffnung von **16** auszuschließen, da hieraus auch Produkte des Typs **30** entstehen müßten, in denen die Methoxygruppe der *cis*-Doppelbindung benachbart ist. Versuche mit acyclischen 2-Vinylcyclopropan-

¹⁰⁾ G. H. *Whitham* und M. *Wright*, J. Chem. Soc. C **1971**, 883, 886.

¹¹⁾ A. C. *Cope*, S. *Moon*, C. H. *Park* und G. L. *Woo*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4865 (1962).

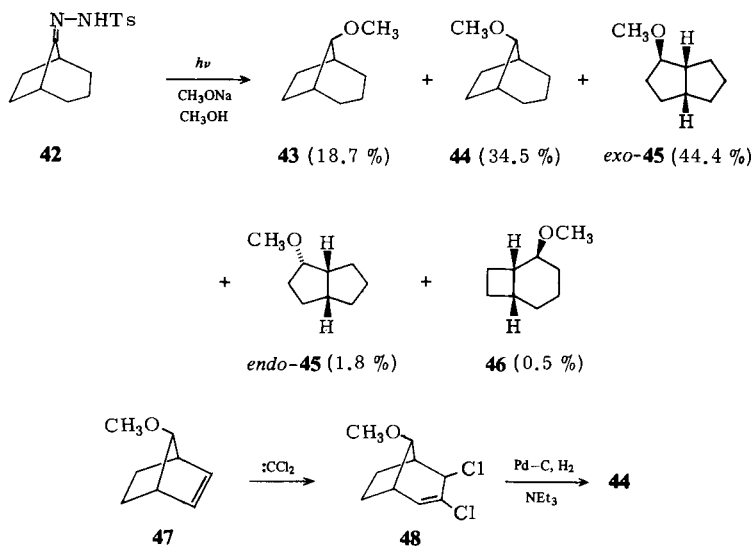
diazonium-Ionen zeigen, daß dort delokalisierte Pentadienyl-Kationen gebildet werden¹²⁾. Im vorliegenden Fall dürfte die hohe Ringspannung des ebenen **29** die Delokalisierung der positiven Ladung verhindern.



¹²⁾ W. Kirmse und G. Henning, unveröffentlicht.

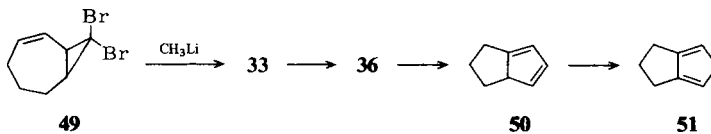
In stark alkalischer Lösung (0.4 M NaOCH₃) werden **18** und **19** nicht gebildet (Tab. 1). Hier kann der Zerfall des Diazonium-Ions **16** nicht mehr mit der Deprotonierung zum Diazocyclopropan **32** konkurrieren, der sich die Stickstoffabspaltung zum Carben **33** anschließt. 1,3-Verschiebung (Skattebøl-Umlagerung)¹³⁾ ergibt das isomere Carben **36**, jedoch weist die erhöhte Ausbeute an **17** in stark alkalischer Lösung darauf hin, daß **33** auch durch Methanol/Methylat abgefangen werden kann. Die stereospezifische Bildung von **20** aus **36** ist am besten verständlich, wenn man eine Protonierung von **36** zu dem Homoallyl-Kation **38** annimmt. Eine Umlagerung bereits auf der Stufe der Diazoverbindungen (**32** → **35**) ist auszuschließen. Erzeugt man **35** auf unabhängigem Wege durch Belichtung des Tosylhydrazons **34** in Methanol/Natriummethylat, so erhält man als Reaktionsprodukte neben **20** (19%) auch die Bicyclo[3.3.0]octen-Derivate *exo*-**40** (75%) und *endo*-**40** (6%). Sie wurden zum Vergleich aus Bicyclo[3.3.0]oct-2-en durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und Methanolyse des Bromids **41** dargestellt. Aus **35** wird demnach durch Protonierung und Stickstoffabspaltung nicht nur das Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl-Kation (**38**), sondern überwiegend das Bicyclo[3.3.0]oct-2-en-4-yl-Kation (**39**) gebildet. Da **40** aus **16** nicht entsteht, kann **35** keine Zwischenstufe auf dem Weg **16** → **20** sein.

Daß die stereospezifische Bildung von **20** tatsächlich durch die Doppelbindung bedingt ist, ergibt ein Vergleich mit der Belichtung des gesättigten Tosylhydrazons **42**. Aus **42** erhielten wir 8-*syn*- und 8-*anti*-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (**43** und **44**) im Verhältnis 1 : 2. Durch Alkylverschiebung entstand vorwiegend **45** und nur wenig **46** wegen dessen höherer Ringspannung. **44** stellten wir zum Vergleich durch Ringerweiterung von 7-*anti*-Methoxynorbornen (**47**) mit Dichlorcarben her.



¹³⁾ Übersicht: W. M. Jones und U. H. Brinker in *Pericyclic Reactions* (Herausg. A. P. Marchand und R. E. Lehr), Vol. I, S. 159, Academic Press, New York 1977.

Die Umlagerung **33** → **36** wurde kürzlich auch bei Erzeugung des Carbens auf metallorganischem Wege beobachtet¹⁴⁾. Da unter diesen Bedingungen eine Protonierung von **36** nicht möglich ist, erfolgt eine weitere Umlagerung zu Bicyclo[3.3.0]octa-1,3-dien (**50**), das durch Dienophile abgefangen werden kann oder sich in **51** umlagert.



Zusammenfassung und Ausblick

In der homologen Reihe der *exo*-Bicyclo[*n*.1.0]alkendiazonium-Ionen fanden wir mit zunehmender Ringgröße eine abnehmende Beteiligung der Doppelbindung am Diazonium-Zerfall und eine zunehmende Tendenz zur Ringöffnung. **1** (*n* = 3, nur Doppelbindungsbeteiligung) und **16** (*n* = 5, nur Ringöffnung) reagieren in eindeutiger Weise, während sich bei **3** (*n* = 4) beide Reaktionswege überlagern. Ursache dieses Trends ist die abnehmende Ringspannung der durch disrotatorische Ringöffnung entstehenden Kationen. Die Folgeprodukte dieser Kationen sind *cis,trans*-Diene, die in der Cyclooctanreihe stabil sind, während sie in der Cycloheptanreihe nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten. Von den beiden möglichen Diastereomeren entsteht jeweils nur eines. Die Stereochemie steht im Einklang mit dem Angriff des Nucleophils auf ein „halbgeöffnetes“ Cyclopropyl-Kation, z. B. **31**. Sie könnte aber auch durch die relative Stabilität der Diastereomeren bedingt sein.

Die Deprotonierung der Bicycloalkendiazonium-Ionen führt über die Diazoverbindung zu Cyclopropylidenen, die eine rasche 1,3-Kohlenstoffverschiebung erfahren. Die Umwandlung **16** → **20** läßt diese Reaktionsfolge besonders klar erkennen, während bei **3** das gleiche Produkt **5** sowohl durch Doppelbindungsbeteiligung am Diazonium-Zerfall wie auch durch Carben-Umlagerung entsteht. Die Protonierung von Carbenen – bisher nur in Sonderfällen diskutiert¹⁵⁾ – eröffnet einen neuen Zugang zu Kohlenstoff-Kationen, frei von Nachbargruppenbeteiligung.

Die Theorie gibt widersprüchliche Auskunft, ob die disrotatorische Öffnung eines Cyclopropyl-Kations eine Aktivierungsenergie erfordert^{16, 17)} oder nicht^{18–20)}. Auch die experimentelle Entscheidung ist noch offen. Die hier untersuchten bicyclischen Diazonium-Ionen reagieren eindeutig nicht über Cyclopropyl-Kationen, sondern öffnen den Dreiring synchron mit der Stickstoffabspaltung. Dagegen ist bei der Umwandlung **32** → **33** → **17** die Protonierung eines Cyclopropylidens zum Cyclopropyl-Kation denkbar. Alternative Möglichkeiten sind jedoch vorerst nicht auszuschließen und müssen an geeigneteren Modellen überprüft werden.

¹⁴⁾ M. S. Baird und C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2895; K. J. Holm und L. Skattebol, *ebenda* **1977**, 2347.

¹⁵⁾ W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.* **666**, 9 (1963).

¹⁶⁾ M. J. S. Dewar und S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4290, 4291 (1971); **96**, 5244 (1974).

¹⁷⁾ P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker und S. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 959 (1974).

¹⁸⁾ W. Kutzelnigg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4965.

¹⁹⁾ D. T. Clark und D. R. Armstrong, *Theor. Chim. Acta* **13**, 365 (1969).

²⁰⁾ L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973).

Herrn Prof. Dr. J. Dabrowski, MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die 360-MHz-Spektren von **18**, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-carbonsäure-ethylester (10, 12): 84 g (0.74 mol) Diazoessigsäure-ethylester und 33 g (0.35 mol) 1,3-Cycloheptadien²¹⁾ tropfte man in 4 h bei 75–80°C zu einer gut gerührten Mischung von 182 g (1.94 mol) 1,3-Cycloheptadien, 10 g Kupferpulver, 3 g wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid und 2 g wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid. 15 min nach Ende des Zutropfens wurde filtriert und i. Vak. über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 98 g (74%), Sdp. 61–62°C/0.01 Torr, laut GC **10:12** = 83:17.

exo-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-carbonsäure (11): 167 g (0.93 mol) Estergemisch **10** + **12** rührte man 38 h bei Raumtemp. mit 116 g (2.2 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser und 1.31 Ethanol. Im Rotationsverdampfer wurde der größte Teil des Ethanols entfernt, der Rückstand mit 400 ml Wasser verdünnt, dreimal mit Ether ausgeschüttelt und mit Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Nach erneutem Extrahieren mit Ether, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels blieben 140 g (99%) rohe Säure, die auch nach Behandeln mit Aktivkohle nur schwer kristallisierte.

32 g (0.18 mol) des Rohprodukts löste man in 300 ml 10proz. Natriumcarbonat-Lösung, gab 300 ml gesätt. NaHCO₃-Lösung zu und schüttelte mit Ether aus. Zur klaren wäßrigen Phase gab man unter Rühren langsam eine Lösung von 10.8 g (42.5 mmol) Iod und 30 g Kaliumiodid in 60 ml Wasser, bis die schwach gelbe Farbe einige min bestehen blieb. Die gelblichen Kristalle von **14**, Schmp. 141°C, Ausb. 14.5 g (13%), wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die wäßrige Lösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, mit wenig Natriumhydrogensulfid versetzt und mit Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Die ausgefallene Säure **11** wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. 47 g (77%), Schmp. roh 62°C, nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 64–65°C.

IR (KBr): 3300–2200 (br), 3010, 2930, 2885, 2705, 2605, 1680, 1460, 1415, 1315, 1230, 1210, 1105, 1050, 1015, 990, 950, 815, 770, 730, 720, 690, 670 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 6.0–5.65 (dm, J = 11.5 Hz), 5.65–5.3 (dt, J = 11.5, 4.5 Hz), 2.4–1.2 (m).

C₉H₁₂O₂ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95

11 Gef. C 71.00 H 7.83

13 Gef. C 70.97 H 8.00

endo-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-carbonsäure (13): 14.5 g (52 mmol) rohes Iodlacton **14** in 350 ml Eisessig rührte man bei Raumtemp. 15 min mit 13 g (0.2 mol) Zinkpulver. Nach Filtrieren und Auswaschen des Rückstands mit Aceton engte man im Rotationsverdampfer auf ca. 20 ml ein, säuerte unter Zugabe von Eis mit Salzsäure an, saugte den Niederschlag ab und wusch mit Wasser. Die Säure **13** wurde in NaHCO₃-Lösung aufgenommen, die Lösung mit Ether ausgeschüttelt und die Säure durch Salzsäure wieder ausgefällt, Ausb. 6.1 g (76%), Schmp. 98–99°C, nach Umkristallisieren aus Pentan 99–100°C. Der mit Diazomethan hergestellte Methylester enthält laut GC kein *exo*-Isomeres.

IR (KBr): 3440, 3300–2300 (br), 3010, 2945, 2925, 2895, 2875, 2690, 2530, 1685, 1445, 1345, 1250, 1240, 1215, 1205, 1180, 1050, 1005, 925, 905, 740, 655 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ = 5.7 (dd, J = 10 und 4 Hz), 5.6 (d, J = 10 Hz), 2.55–2.05 (m, 2H), 2.05–1.55 (m, 7H).

exo-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-ylharnstoff: Der Curtius-Abbau von **11** folgte früher gegebenen Vorschriften^{2, 22)}. Aus 12 g (79 mmol) **11** erhielten wir 10.2 g (78%) Rohprodukt, Schmp. 148 bis 150°C; nach Umkristallisieren aus Essigester 8.3 g (63%), Schmp. 154–155°C.

²¹⁾ K. Hafner und W. Rellensmann, Chem. Ber. **95**, 2567 (1962).

²²⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2606 (1975).

IR (KBr): 3455, 3245, 3170, 2995, 2925, 2890, 2860, 2820, 1665, 1605, 1575, 1475, 1425, 1365, 1320, 1305, 1270, 1135, 1060, 1010, 785, 715, 690, 645 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (166.2) Ber. C 65.03 H 8.49 N 16.85 Gef. C 65.16 H 8.42 N 16.81

N-(Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**15**): Zu einer Aufschlammung von 2.0 g (12 mmol) Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-ylharnstoff und 4.0 g (49 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 80 ml trockenem Ether tropfte man bei -20°C in 15 min 1.16 g (12.6 mmol) = 0.8 ml Distickstofftetroxid in 60 ml Ether. Nach weiteren 15 min Rühren wurde rasch abgesaugt und der Rückstand viermal mit Ether gewaschen. Die noch kalte Etherlösung wurde einmal mit 30 bis 50 ml gesätt. NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, zweimal mit Eiswasser gewaschen und 2 h über Magnesiumsulfat getrocknet. Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergaben 1.7 g (77%) **15**, Schmp. $107-108^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Essigester oder Ether/Petrolether).

IR (KBr): 3400, 3320, 3250, 3180, 3020, 3005, 2930, 2860, 1745, 1705, 1615, 1595, 1510, 1450, 1400, 1305, 1230, 1205, 1135, 1075, 1025, 1015, 985, 940, 880, 860, 790, 775, 705, 685 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\delta = 6.8-6.2$ (m, NH_2), $6.2-5.85$ (dm, $J = 11.5$ Hz), $5.85-5.4$ (dt, $J = 11.5, 4.5$ Hz), $2.4-1.8$ (m, 5H), $1.8-1.7$ (m, 4H).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (195.2) Ber. C 55.37 H 6.71 N 21.53 Gef. C 55.45 H 6.79 N 21.44

Alkalische Spaltung von **15**

a) Mit Natriumhydrogencarbonat: 1.12 g (5.7 mmol) **15** in 25 ml Methanol tropfte man zu 2.1 g (25 mmol) NaHCO_3 in 25 ml Methanol (Suspension) und rührte ca. 3 h bei Raumtemp. bis zum Ende der Stickstoffentwicklung. Nach Zugabe von 250 ml Wasser schüttelte man fünfmal mit Ether aus, wusch die Etherauszüge zweimal mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Zur Ausbeutebestimmung wurde ein aliquoter Teil mit 1-Methoxy-2-phenylethan als innerem Standard versetzt; die Hauptmenge wurde nach Einengen durch präp. GC (1-m-Säule mit 20% Fluorsiliconöl auf Chromosorb W, 70°C) aufgetrennt. Analytische GC: 25-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl DC 200, 70°C . Retentionszeiten: **22** 31.9, **19** 42.2, **17** 44.4, **18** 47.4 min. Nach katalytischer Hydrierung: 50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 90°C . 8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octan⁶⁾ **34.0**, Cyclooctylmethylether 39.7 min.

3-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cyclooctadien (**18**)⁸⁾ (durch präp. GC, Reinheit 99%): IR (Film): 3000, 2930, 2860, 2815, 1640, 1620, 1450, 1395, 1350, 1300, 1270, 1245, 1190, 1150, 1125, 1100, 1080, 985, 970, 930, 810, 760, 750, 680 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 5.92$ (dd, $J = 16.8, 8.6$ Hz, 4-H), 5.75 (dd, $J = 11.3, 4.2$ Hz, 2-H), 5.62 (ddd, $J = 16.8, 11.3, 4.2$ Hz, 5-H), 5.52 (dtd, $J = 11.3, 8, 1.5$ Hz, 1-H), 4.53 (dd, br., $J = 8.6, 4.2$ Hz, 3-H), 3.36 (s, OCH_3), 2.49 (m, 1H), 2.1 (m, 2H), 1.86 (m, 1H), 1.37 (m, 1H).

18 ging bei Behandlung mit Iod in Ether in **25** über (s. u.).

5-Methoxy-1(*Z*),3(*E*)-cyclooctadien (**19**)⁸⁾ (durch präp. GC, Reinheit ca. 85%): IR (Film): 3000, 2920, 2810, 1620, 1445, 1350, 1150, 1110, 1090, 980, 965, 955, 945, 740, 680 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\delta = 6.55-6.05$ (m, 2H), $6.05-5.5$ (m, 2H), $4.25-3.7$ (m, 1H), 3.35 s (OCH_3), $2.7-1.1$ (m, 6H).

19 ging bei Erwärmen in **22** über (s. u.). Die Umlagerung begann bei $80-90^\circ\text{C}$ und war nach 1 h bei 100°C nahezu vollständig. Durch Iod wurde **19** zu **26** isomerisiert.

b) Mit Natriummethylat: 0.20 g (1.0 mmol) **15** in 5 ml Methanol wurden bei Raumtemp. unter Rühren in 5 min zu 15 ml 0.45 M Natriummethylat in Methanol getropft. Nach Ende der Stickstoffentwicklung (60%) wurde wie unter a) aufgearbeitet. Analytische GC: 50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 100°C . Retentionszeiten: **20** 17.2, **17** 26.3 min. Nach katalytischer Hydrierung: **43** 20.6, 8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octan⁶⁾ **22.2** min; kein **44** und kein Cyclooctylmethylether nachweisbar. Präp. GC: 6-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 110°C .

8-exo-Methoxybicyclo[5.1.0]oct-2-en (17): IR (CCl₄): 3000, 2930, 2865, 2820, 1655, 1450, 1420, 1365, 1205, 1135, 1065, 995, 930, 710, 695 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ = 5.75 (dm, *J* = 11.5 Hz), 5.45 (dt, *J* = 11.5, 4.8 Hz), 3.28 (s, OCH₃), 2.78 (t, *J* = 2.6 Hz), 2.3–1.2 (m).

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21

Gef. C 78.14 H 10.16 Molmasse 138 (M⁺)

*8-syn-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-6-en (20)*⁷⁾: IR (Film): 3055, 2980, 2930, 2860, 2820, 1590, 1455, 1365, 1350, 1230, 1205, 1095, 1070, 1040, 1015, 980, 800, 735, 705 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ = 5.94 (t, *J* = 1.5 Hz, 6- und 7-H), 3.51 (t, *J* = 5.2 Hz, 8-H), 3.35 (s, OCH₃), 2.43 (m, 1- und 5-H), 1.9–0.8 (m).

3-Methoxy-1,4-cyclooctadien (25) und *5-Methoxy-1,3-cyclooctadien (26)*: Zu 20.2 g (75 mmol) Mangan(III)-acetat-dihydrat in 240 ml Eisessig und 10 ml Acetanhydrid gab man bei 80°C unter Stickstoff 8.1 g (75 mmol) 1,3-Cyclooctadien und 1.8 g (15 mmol) Kaliumbromid. Nach 6–7 h bei 80°C wurde auf ein Gemisch aus Eis, Ether und Natronlauge (150 g Natriumhydroxid in 200 ml Wasser) gegeben und sechsmal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge wusch man mit NaHCO₃-Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und fraktionierte i. Vak. Ausb. 3.0 g (48%) **23** + **24**, Sdp. 58°C/0.15 Torr, *n*_D²⁷ = 1.4869. *Cope*¹¹⁾ gibt für **24** *n*_D²⁷ = 1.4873 an. Nach GC bestand unser Präparat aus zwei Komponenten (ca. 9:1); Hauptprodukt ist sehr wahrscheinlich **24**.

3.3 g (20 mmol) des Acetatgemischs wurden mit 5 g Kaliumhydroxid, 5 g Wasser und 40 g Ethanol 12 h gerührt, mit 200 ml Wasser verdünnt und viermal mit Ether ausgeschüttelt. Nach Waschen der Etherauszüge mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat reinigte man das Rohprodukt (2.4 g = 97%) durch Kurzwegdestillation im Ölvak.

Nach Verethern²³⁾ des rohen Alkohols mit 8 ml Methyljodid und 3 g Natriumhydrid (50proz. Dispersion in Mineralöl) wurden 2.6 g (97%) roher Methylether (**25** + **26**) erhalten, den man vor der Auftrennung durch präp. GC durch Kurzwegdestillation im Ölvak. reinigte. Das analytische GC (30-m-Kapillarsäule mit Carbowax + KOH, 70°C) zeigte neben **26** (22.1 min, 80%) und **25** (27.3 min, 7.3%) noch eine unbekannte Substanz höherer Retentionszeit (44.9 min, 12.7%). Präp. GC: 1-m-Säule, belegt mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 80°C. Selbst unter diesen Bedingungen erfolgte teilweise Umlagerung von **26** zu **27**, das zusammen mit **25** eluiert wurde. Durch Schütteln mit verd. Salzsäure wurde **27** in ein nicht näher untersuchtes Keton umgewandelt, von dem **25** durch erneute präp. GC abgetrennt wurde. Reines **27**²⁴⁾ erhielt man durch Erhitzen von **26** in einer Ampulle (ca. 3 h bei 150°C).

3-Methoxy-1(Z),4(Z)-cyclooctadien (25): IR (Film): 3000, 2970, 2925, 2815, 1625, 1445, 1340, 1190, 1095, 1070, 690, 665 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ = 6.0–5.3 (m, 4 H), 4.85–4.6 (m, 1 H), 3.25 (s, OCH₃), 2.45–1.9 (m, 4 H), 1.9–1.4 (m, 2 H).

5-Methoxy-1(Z),3(Z)-cyclooctadien (26): IR (Film): 3000, 2970, 2920, 2850, 2810, 1625, 1445, 1345, 1310, 1185, 1160, 1105, 1090, 1075, 1060, 945, 800, 770, 685, 670 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ = 6.05–5.25 (m, 4 H), 3.95–3.55 (m, 1 H), 3.20 (s, OCH₃), 2.4–1.1 (m, 6 H).

25 und **26** werden in Lit.⁸⁾ ohne nähere Angaben erwähnt.

2-Methoxybicyclo[4.2.0]oct-7-en (22): Die Reduktion von Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-on nach Lit.¹¹⁾ ergab *exo*- und *endo*-Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-ol im Verhältnis 1:4. Methylierung nach Lit.²³⁾ lieferte zwei Methylether im Verhältnis 22:78, die durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 110°C) getrennt wurden.

exo (22): IR (Film): 3115, 3035, 2975, 2930, 2870, 2820, 1555, 1460, 1365, 1345, 1295, 1195, 1170, 1155, 1100, 1000, 970, 930, 800, 780, 745, 725, 705 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ = 6.17 (s, 2 H), 3.28 (s, OCH₃), 3.6–3.25 (m, 1 H), 3.15–2.75 (m, 2 H), 2.0–1.2 (m, 6 H).

²³⁾ C. A. Brown, D. Barton und S. Sivaram, *Synthesis* **1974**, 434.

²⁴⁾ R. G. Schultz, *J. Organomet. Chem.* **6**, 435 (1966).

endo: IR (Film): 3110, 3030, 2970, 2910, 2860, 2815, 1555, 1465, 1450, 1350, 1200, 1100, 1005, 980, 940, 785, 730 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ = 6.10 (s, 2H), 3.25 (s, OCH_3), 3.6–2.8 (m, 3H), 1.8–1.3 (m, 6H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21
exo Gef. C 78.04 H 10.02
endo Gef. C 78.16 H 10.12

Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-on-p-toluolsulfonylhydrazon (34): Zu 0.67 g (3.6 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 3 ml trockenem Methanol gab man 0.42 g (3.4 mmol) *Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-on*²⁵⁾ und einen Tropfen Schwefelsäure. Nach 6 h wurden 0.96 g (96%) **34** abgesaugt, Schmp. 189–190°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 3210, 3055, 2920, 2845, 1680, 1595, 1440, 1395, 1330, 1290, 1165, 1090, 1015, 925, 850, 830, 815, 725, 710, 665, 655 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (290.3) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65 Gef. C 62.07 H 6.31 N 9.54

72.5 mg (0.25 mmol) **34** in 6 ml 0.5 M NaOCH_3 in Methanol belichtete man 70 min in einem Pyrex-Gefäß bei Raumtemp. mit einer 350-W-Quecksilberhochdrucklampe. Man verdünnte mit 80 ml Wasser, sättigte mit Kochsalz, schüttelte dreimal mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit Wasser und trocknete über Kaliumcarbonat. GC: 30-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 70°C. **20** (14.3 min, 19%), *endo-40* (17.6 min, 6%), *exo-40* (19.8 min, 75%); Ausb. 60–70% (mit 1-Methoxy-2-phenylethan als innerem Standard).

4-Methoxybicyclo[3.3.0]oct-2-en (40): 5.0 g (46 mmol) frisch destilliertes *Bicyclo[3.3.0]oct-2-en*²⁶⁾, 8.3 g (46 mmol) *N*-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azoisobutyronitril erhitzte man in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 30 min unter Rückfluß. Nach Filtrieren und Einengen im Rotationsverdampfer wurde mit 100 ml Methanol und 10 g Natriumhydrogencarbonat weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Ether erhielt man nach Kurzwegdestillation 5.3 g Produktgemisch, das etwa zur Hälfte aus nicht umgesetztem *Bicyclo[3.3.0]octen* bestand. Durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 120°C) isolierte man 1.7 g (27%) **40**, laut GC (30-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 70°C) *exo:endo* = 94:6. Die Zuordnung erfolgte durch katalytische Hydrierung zu *exo*- und *endo-45*⁶⁾.

IR (Film) des Gemischs: 3040, 2935, 2900, 2860, 2810, 1615, 1460, 1445, 1365, 1190, 1115, 1085, 940, 755, 720 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ = 5.85–5.55 (m, 2H), 3.95 (q, br., J = 1.5 Hz, 1H), 3.22 (s, OCH_3), 3.4–3.0 (m, 1H), 2.65–2.2 (m, 1H), 1.8–1.2 (m, 6H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.14 H 10.18

*Bicyclo[3.2.1]octan-8-on-p-toluolsulfonylhydrazon (42)*²⁷⁾ wurde analog **34** dargestellt und umgesetzt. GC: 50-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 70°C. *endo-45*⁶⁾ 23.9 min (1.8%), *exo-45*⁶⁾ 24.7 (44.4%), **44** 25.2 (34.5%), **43** 26.1 (18.7%), **46** 27.0 (0.5%). Zum Vergleich wurde **43** durch katalytische Hydrierung von **20** hergestellt, **44** aus **48**⁶⁾ (Pd–C in Ether mit 3 Äquiv. Triethylamin), **46** aus **22**.

²⁵⁾ R. L. Cargill und J. W. Crawford, J. Org. Chem. **35**, 356 (1970).

²⁶⁾ P. R. Stapp und R. F. Kleinschmidt, J. Org. Chem. **30**, 3006 (1965).

²⁷⁾ G. N. Fickes und C. B. Rose, J. Org. Chem. **37**, 2898 (1972).