

Vinyl-Kationen, 32¹⁾

Solvolysereaktionen von Cyclononyl- und Cyclooctinylderivaten

Michael Hanack* und Werner Spang

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 17. September 1979

5-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**11**), 4-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**12**) und 4-Cyclooctin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**13**) wurden synthetisiert und ihre Solvolysereaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. **11** lagert bei der Solvolyse in 50proz. wäßrigem Ethanol unter transanularer Beteiligung der Dreifachbindung über die Vinyl-Kation-Zwischenstufe **20** praktisch quantitativ in Bicyclo[4.3.0]nonan-2-on (**21**) um. Dagegen solvolysieren die 4-Nitrobenzoate **12** und **13** trotz räumlicher Nähe von Dreifachbindung und funktionellem C-Atom ohne transanulare Reaktion. Dies deutet darauf hin, daß unter Solvolysebedingungen die gespannten bicyclischen Vinyl-Kationen **29** – **32** nicht als Zwischenstufen gebildet werden.

Vinyl Cations, 32¹⁾

Solvolysis Reactions of Cyclononyl- and Cyclooctynyl Derivatives

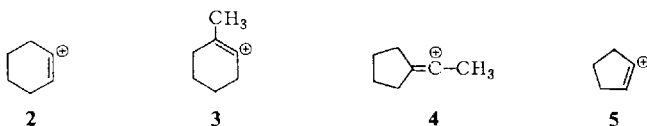
5-Cyclononyl-1-yl 4-nitrobenzoate (**11**), 4-cyclononyl-1-yl 4-nitrobenzoate (**12**), and 4-cyclooctyn-1-yl 4-nitrobenzoate (**13**) were synthesized and their solvolysis reactions in different solvent systems were studied. **11** rearranges on solvolysis in 50% ethanol practically quantitatively by transanular participation of the triple bond via the vinyl cation intermediate **20** to give bicyclo[4.3.0]nonan-2-one (**21**). On the other hand the 4-nitrobenzoates **12** and **13** solvolyse without transanular reaction, in spite of the spatial nearness between triple bond and functional C-atom. This shows that under the solvolytic conditions the strained bicyclic vinyl cations **29** – **32** were not formed as intermediates.

Carbenium-Ionen-Reaktionen unter Beteiligung einer Dreifachbindung wurden von uns zuerst an Homopropargylsulfonaten (Tosylaten, Trifluormethansulfonaten) beobachtet²⁾. Bei Solvolysereaktionen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Ionisierungsstärke entstehen dabei Alkylcyclobutanone und Alkylcyclopropylketone. Diese Reaktion ist in bezug auf ihren Mechanismus und ihre präparative Anwendung gut untersucht³⁾.

Neben der Homopropargyl-Umlagerung wurden später weitere Beispiele für eine Beteiligung der Dreifachbindung bei Solvolysereaktionen gefunden, wobei die Beteiligung auch weiter entfernter Dreifachbindungen möglich ist. So solvolysieren acyclische Alkinyltosylate oder -trifluormethansulfonate in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke in Abhängigkeit von der Lage der Dreifachbindung zum funktionellen Kohlenstoffatom in wechselnden Mengen zu cyclischen Reaktionsprodukten. 6-Heptin-2-yl-tosylat (**1a**) lagert in Trifluoressigsäure überwiegend unter Bildung von 3-Methyl-1-cyclohexen-1-yl-trifluoacetat um⁴⁾, 6-Octin-2-yl-tosylat (**1b**)^{4,5)} oder 5-Heptin-1-yl-trifluormethansulfonat (**1d**) ergeben bei der Solvolyse in verschiedenen Lösungsmitteln wechselnde Mengen von Cyclohexen- als auch Methylcyclopentan-Derivaten⁶⁾.

Die Bildung von 1-Cyclohexen-1-yl-Derivaten aus dem Trifluormethansulfonat **1c** erfolgt über das Cyclohexenyl-Kation (**2**), das durch Beteiligung der Dreifachbindung entsteht. **1d** solvolysiert zu einem Gemisch von 6- und 5-Ringverbindungen, die sich aus den Vinyl-Kationen **3** bzw. **4** bilden⁶⁾.

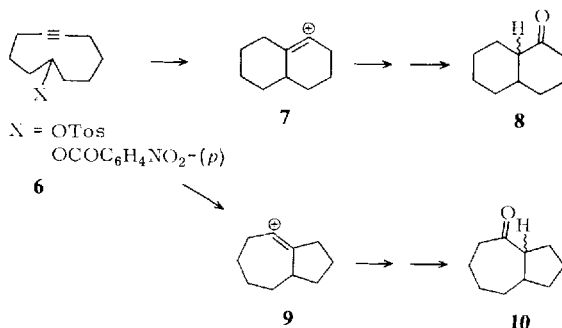
$R^1-C\equiv C-[CH_2]_n-CHR^2-X$ 1a-d	R^1	R^2	X	n	R^1	R^2	X	n		
	1a	H	CH ₃	OTos	3	1d	CH ₃	H	OTf	3
	b	CH ₃	CH ₃	OTos	3	e	H	H	OTf	2
	c	H	H	OTf	3	f	CH ₃	H	OTf	2



Die höhere Stabilität des linearen Vinyl-Kations **4** gegenüber dem cyclischen Vinyl-Kation **3** führt zur bevorzugten Bildung von Produkten, die sich von **4** ableiten.

Die Triflate **1e** und **f** solvolysieren ohne Cyclisierung. Eine Beteiligung der Dreifachbindung würde zu einem energetisch ungünstigen Cyclopentenyl-Kation **5** führen, dessen Bildung bei Solvolysereaktionen ausgeschlossen wurde⁷⁾.

Die transannulare Beteiligung einer Dreifachbindung in mittleren Ringen wurde von uns zum erstenmal bei der Solvolyse von 5-Cyclodecynyl-1-yl-Derivaten **6** gefunden^{5,8)}.



Die Ester **6** lagern sich auch bei der Solvolyse in vergleichsweise stark nucleophilen Lösungsmitteln, z. B. in Ethanol/Wasser-Gemischen, überwiegend in *cis*- und *trans*-1-Decalon (**8**) um, während Bicyclo[5.3.0]decan-2-on (**10**) nur in geringer Menge entsteht. Die bevorzugte Bildung von **8** ist eine Folge der höheren Stabilität des Vinyl-Kations **7** im Vergleich zu **9**⁹⁾.

Wir berichten im folgenden über die Darstellung und Solvolysereaktionen der Cyclononyl- und Cyclooctynyl-(4-nitrobenzoate) **11**, **12** und **13**. Im Vergleich zum Cyclodecynylsystem **6** besitzen diese cyclischen Acetylderivate höhere Grundzustandsenergien. Es sollte geprüft werden, ob **11**–**13** deshalb eine erhöhte Bereitschaft zeigen, bei Solvolysereaktionen eine transannulare Beteiligung der Dreifachbindung einzugehen und unter Umlagerung bicyclische Produkte zu bilden.



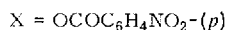
11



12

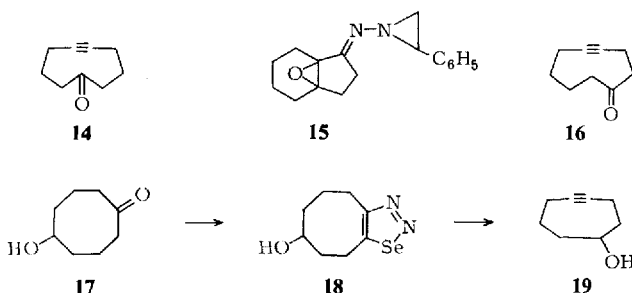


13



Synthesen der Ausgangsprodukte

Über die sogenannte Epoxyketon-Alkinon-Fragmentierung können cyclische Acetylenketone erhalten werden¹⁰. Das so schon früher dargestellte Alkinon **14**¹¹ und das durch Fragmentierung von **15**¹⁰ bei höheren Temperaturen von uns gewonnene **16** ließen sich mit Lithiumaluminiumhydrid glatt zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren, aus denen die 4-Nitrobenzoate **11** und **12** zugänglich waren.



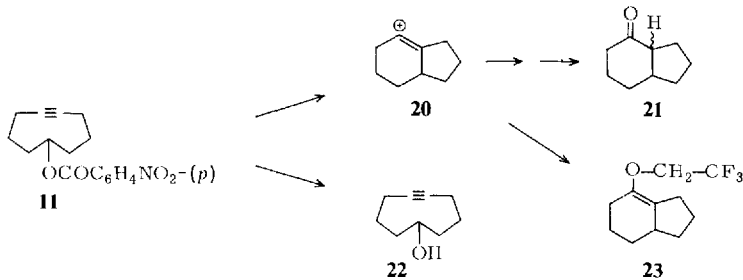
Als Syntheseweg zu dem 4-Cyclooctin-1-yl-System wurde die Umsetzung des Selenadiazols **18** mit *n*-Butyllithium gewählt¹², wobei 4-Cyclooctin-1-ol (**19**) in guter Ausbeute erhalten wurde. Durch Umsetzung von **19** mit 4-Nitrobenzoylchlorid erhielt man den Ester **13**.

Ergebnisse und Diskussion

Weil sich 5-Cyclodecin-1-yl-tosylat (**6**) als instabil erwiesen hatte⁸), wählten wir für die Solvolysereaktionen die stabileren 4-Nitrobenzoate. Die Solvolyse von 5-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**11**) in wäßrigem Ethanol mit Triethylamin als Puffer liefert als Hauptprodukt ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Bicyclo[4.3.0]nonan-2-on (**21**), was auf einen hohen Anteil an transannularer Beteiligung der Dreifachbindung schließen läßt. Daneben werden kleinere Mengen 5-Cyclononin-1-ol (**22**) gefunden. Die genaue Produktzusammensetzung in den verwendeten Lösungsmitteln zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Solvolyseprodukte von 5-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**11**). Reaktionszeit 6 d; Temperatur 75 °C; gepuffert mit Triethylamin (TFE = Trifluorethanol)

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %		
	21	22	23
absol. TFE	—	—	100
75proz. Ethanol	98	2	—
50proz. Ethanol	92	8	—



Die Bildung des Alkohols **22** in wäßrigem Ethanol kann sowohl auf eine nucleophile Substitution am funktionellen C-Atom als auch auf eine C–O-Spaltung der Estergruppe in **11** durch das Lösungsmittel zurückgeführt werden. Die Umlagerung des 4-Nitrobenzoats **11** zum bicyclischen Keton **21** entspricht der schon früher von uns beschriebenen Solvolysereaktion des 5-Cyclodecin-1-yl-(4-nitrobenzoats) (**6**), bei der ebenfalls eine quantitative Umlagerung unter Bildung der bicyclischen Ketone **8** und **10** eintritt. Die praktisch vollständige Umlagerung von **11** trotz der hohen Nucleophilie des verwendeten Lösungsmittels deutet auf eine Beteiligung der Dreifachbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Solvolyse, wobei zunächst das bicyclische Vinyl-Kation **20** entsteht, das dann mit dem Lösungsmittel über das entsprechende Enol zu Bicyclo[4.3.0]nonan-2-on (**21**) reagiert. Wegen der symmetrischen Lage der Dreifachbindung zur Abgangsgruppe in **11** ist nur die Bildung von **21** möglich.

Anders als bei der Solvolyse von **6** entsteht aus **11** überwiegend das *cis*-Keton **21**. Das Verhältnis *trans*- zu *cis*-Keton (15 : 85) entspricht der von *Hückel* gefundenen Gleichgewichtszusammensetzung¹³⁾.

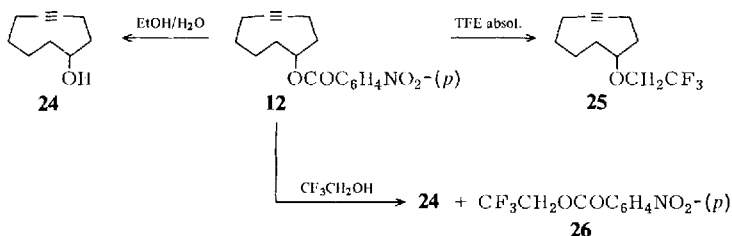
Die intermediäre Bildung des Vinyl-Kations **20** läßt sich bei der Solvolyse von **11** in wasserfreiem Trifluorethanol, einem Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke und geringer Nucleophilie, nachweisen. Es tritt quantitative Umlagerung ein, wobei nur Bicyclo[4.3.0]non-1-en-2-yl-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (**23**) erhalten wird (s. Tab. 1). Die ausschließliche Bildung von **23** kann nur mit der Entstehung des Vinyl-Kations **20** erklärt werden, das, wie früher schon an anderen Beispielen gezeigt werden konnte, direkt durch das Lösungsmittel unter Bildung des bicyclischen Trifluorethylethers **23** abgefangen wird.

Bei der Solvolyse des mit **11** isomeren 4-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoats) (**12**) wird keine Umlagerung mehr beobachtet. In wäßrigem Ethanol entsteht ausschließlich 4-Cyclononin-1-ol (**24**) (s. Tab. 2). Auch bei der Solvolyse von **12** in wasserfreiem Trifluorethanol treten keine bicyclischen Umlagerungsprodukte auf. Als Reaktionsprodukte entstehen **24** und 4-Cyclononin-1-yl-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (**25**).

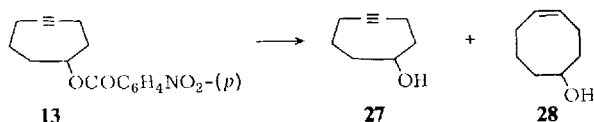
Die Bildung des strukturgleichen Alkohols **24** bei der Solvolyse von **12** in wäßrigem Ethanol und die Bildung des Ethers **25** bei der Solvolyse in wasserfreiem Trifluorethanol zeigten, daß beide Produkte entweder durch eine direkte nucleophile Substitution der Abgangsgruppe in **12** durch das Solvens oder durch eine O–Acylspaltung gebildet werden, ohne daß eine Beteiligung der Dreifachbindung eintritt. Das Auftreten von 4-Cyclononin-1-ol (**24**) bei der Solvolyse in wasserfreiem Trifluorethanol ist auf eine O–Acylspaltung zurückzuführen, 4-Nitrobenzoesäure-(2,2,2-trifluorethylester) (**26**) konnte bei dieser Solvolyse nachgewiesen werden.

Tab. 2. Solvolyseprodukte von 4-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**12**). Temperatur 75 °C; gepuffert mit Triethylamin (TFE = Trifluorethanol)

Lösungsmittel	Reaktionszeit	Reaktionsprodukte in %	
		24	25
absol. TFE	14 d	83	17
75proz. Ethanol	8 d	100	–
50proz. Ethanol	8 d	100	–



Als das kleinste bisher zugängliche Cycloalkinyl-(4-nitrobenzoat) wurde 4-Cyclooctin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**13**) untersucht. Wiederum wurden keine umgelagerten, bicyclischen Produkte gefunden: Die Solvolyse von **13** in wäßrigem Ethanol führte zu 4-Cyclooctin-1-ol (**27**), daneben entstand, zunächst unerwartet, 4-Cycloocten-1-ol (**28**) (s. Tab. 3).

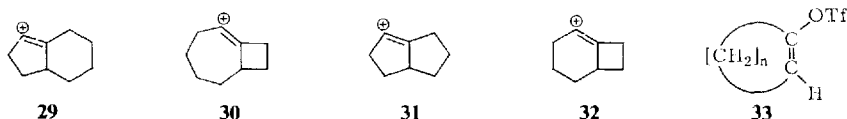
Tab. 3. Solvolysereaktion von 4-Cyclooctin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**13**). Temperatur 75 °C; gepuffert mit Triethylamin (TFE = Trifluorethanol)

Lösungsmittel	Reaktionszeit	Reaktionsprodukte in %	
		27	28
absol. TFE	14 d	75	25
50proz. Ethanol	1.5 d	95	5
50proz. Ethanol	22 d	47	53

Auch bei der Solvolyse in wasserfreiem Trifluorethanol wurden nur die beiden Produkte **27** und **28** gefunden. Die Bildung von **27** ist hierbei wiederum auf eine C–O-Spaltung der Estergruppe zurückzuführen, 4-Nitrobenzoesäure-(2,2,2-trifluorethylester) (**26**) konnte auch in diesem Fall nachgewiesen werden. 4-Cycloocten-1-ol (**28**) entsteht aus dem gespannten 4-Cyclooctin-1-ol (**27**) in den verwendeten Lösungsmitteln durch eine Reduktionsreaktion, die Menge von **28** ist abhängig von der Solvolysedauer (s. Tab. 3). Über Reduktionen gespannter Cycloalkine durch Alkohole wurde bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet¹⁴⁾.

Aus den bisher mitgeteilten Daten geht hervor, daß in 5-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**11**) eine hohe Bereitschaft zur Beteiligung der Dreifachbindung besteht, was einerseits auf die günstige Lage der Dreifachbindung zum funktionellen Kohlenstoffatom, andererseits auf die erhöhte Grundzustandsenergie von **11** im Vergleich zu 5-Cyclodecin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**6**) zurückzuführen ist. Dies zeigte sich auch in der höheren Solvolysesgeschwindigkeit von **11**, das in 75proz. wäßrigem Ethanol einhundertmal schneller solvolysiert als **6** ($k = 7.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Da bei der Solvolyse von **12** und **13** trotz des günstigen Abstandes der Dreifachbindung zum funktionellen Kohlenstoffatom keine Beteiligung der Dreifachbindung stattfindet, müssen noch andere Faktoren für den Reaktionsverlauf entscheidend sein. Ob es bei der Solvolyse von **12** und **13** zu einer Umlagerungsreaktion kommt, wird im wesentlichen durch den Energieinhalt der als Zwischenstufen auftretenden bicyclischen Vinyl-Kationen kontrolliert. Bei einer Beteiligung der Dreifachbindung müssen die bicyclischen Vinyl-Kationen **29** und **30** bzw. **31** und **32** als Zwischenstufen durchlaufen werden.



Das Solvolysverhalten cyclischer Vinyltrifluormethansulfonate (**33**)¹⁵ hat gezeigt, daß diese Verbindungen mit abnehmender Ringgröße trotz Verwendung der „Superabgangsgruppe“ Trifluormethansulfonat immer weniger bereit sind, unter Bildung des entsprechenden cyclischen Vinyl-Kations als Zwischenstufe zu solvolysieren. In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel reagieren sie dann nach alternativen Mechanismen.

Während z. B. 1-Cyclohexen-1-yl-trifluormethansulfonat (**33**, $n = 4$), noch nach einem Vinyl-Kationen-Mechanismus solvolysiert, tritt bei der Solvolyse von 1-Cyclopenten-1-yl-trifluormethansulfonat (**33**, $n = 3$) die intermediäre Bildung eines Cyclopentenyl-Kations (**5**) nicht mehr ein. In Lösungsmitteln höherer Nucleophilie erfolgt die Produktbildung nur noch durch eine O-S-Spaltung der Trifluormethansulfonatgruppe^{7,16}.

Auch acyclische Acetylderivate solvolysieren nicht unter Beteiligung einer Dreifachbindung, wenn die Zwischenstufe eines Cyclopentenyl-Kations (**5**) durchlaufen werden muß⁶.

Die vergleichsweise hohe Energie von **5** ergibt sich, wie an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurde, aus der Unmöglichkeit für das sp-hybridisierte Vinyl-Kation, eine lineare Anordnung einzunehmen⁷.

Wenn es nicht gelingt, ein Cyclopentenyl-Kation (**5**) als Zwischenstufe durch eine Solvolysereaktion zu erzeugen, so gilt dies in noch stärkerem Maße für die anellierte Cyclopentenyl-Kationen **29** und **31**, die bei der Solvolyse des 4-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoats) (**12**) bzw. 4-Cyclooctin-1-yl-(4-nitrobenzoats) (**13**) entstehen müßten. Sowohl **29** als auch **31** sind noch energiereicher als das nicht anellierte Cyclopentenyl-Kation (**5**). Die beiden anderen denkbaren Zwischenstufen der transanularen Beteiligung der Dreifachbindung in **12** und **13**, die bicyclischen Vinyl-Kationen **30** und **32**,

zeichnen sich wegen der Methylen-cyclobutanstruktur ebenfalls durch vergleichsweise hohe Energie aus, so daß auch ihre Bildung unwahrscheinlich ist.

Da bei einer transannularen Beteiligung der Dreifachbindung in **12** und **13** diese stark gespannten bicyclischen Vinyl-Kationen gebildet werden müssen, reagieren sowohl **12** als auch **13** auf alternativen Reaktionswegen, entweder über eine nucleophile Substitution am funktionellen Kohlenstoffatom oder über eine C–O-Spaltung der Estergruppe.

Für die Beteiligung von Dreifachbindungen in cyclischen Acetylderivaten gelten somit die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei den acyclischen Acetylenen⁶⁾. Bei Solvolysereaktionen tritt auch bei vergleichsweise hoher Grundzustandsenergie der reaktiven cyclischen Acetylenverbindungen keine Umlagerung unter Beteiligung der Dreifachbindung ein, wenn das sich dabei ausbildende intermediäre, bicyclische Vinyl-Kation zu stark gespannt ist. Somit ist die räumliche Nähe zwischen Dreifachbindung und funktionellem C-Atom, wie sie bei cyclischen Alkinyl-(4-nitrobenzoaten) gegeben ist, eine notwendige, aber keine hinreichende Voraussetzung für das Eintreten einer transannularen Beteiligung der Dreifachbindung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung. Der BASF AG danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

5-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (11): Zu einer Suspension von 0.95 g (25 mmol) Lithium-aluminiumhydrid in 50 ml wasserfreiem Ether wurde bei Eiskühlung die Lösung von 3.0 g (22 mmol) 5-Cyclononin-1-on (**14**)¹¹⁾ in 30 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wurde bei 0 °C durch Zugabe von 2 ml Eiswasser und 2 ml 10proz. Natronlauge zersetzt. Die Etherphase wurde getrocknet, und nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer wurden 2.3 g (17 mmol) 5-Cyclononin-1-ol (**22**) erhalten, das ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **11** eingesetzt wurde. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4–2.4 (m, 12H, Ring-H); 2.73 (s, 1H, OH); 3.80–4.20 (m, 1H, tert. H).

Die Lösung von 2.3 g (17 mmol) **22** in 25 ml wasserfreiem Pyridin wurde bei Eis/Kochsalz-Kühlung mit 3.5 g (19 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt und 3 h bei –15 °C gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht bei –5 °C wurden 20 ml Wasser hinzugegeben, der Kolbeninhalt wurde in 400 ml eiskalte, 5proz. Salzsäure eingetragen, es wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die abgetrennte organische Phase nach Neutralwaschen getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden 4.3 g (15 mmol, 68%) eines weißlichen Feststoffes erhalten, Schmp. 90.5 °C (aus Petrolether). – IR (KBr): 1520, 1600 (aromat. Schw.), 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6–2.6 (m, 12H, Ring-H); 5.27–5.70 (m, 1H, tert. H); 8.20 (s, 4H, aromat. H).

C₁₆H₁₇NO₄ (287.4) Ber. C 66.89 H 5.96 N 4.88 Gef. C 66.75 H 5.88 N 4.73

4-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (12): 12.0 g (44 mmol) des Hydrazons **15**¹⁰⁾ wurden durch Erwärmen in einer Spritze flüssig gehalten und kontinuierlich (etwa 1 Tropfen pro Sekunde) in eine Pyrolyseapparatur gespritzt. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem senkrecht angeordneten 3 cm dicken Glasrohr, in dem eine 5 cm lange, mit Glasringen ausgefüllte Heizzone durch eine außen angebrachte Heizwicklung auf 250 °C eingestellt wurde. Das untere Ende des Glasrohres war mit zwei mit Methanol/Trockeneis gekühlten Fallen verbunden. Unter Stickstoff-

atmosphäre und Feuchtigkeitsabschluß wurde **15** eingespritzt, die gasförmigen Pyrolyseprodukte kondensierten in den Kühlfallen. Man erhielt 3.2 g Produkt, das nach analytischer GC (2-m-Stahlsäule, OV 17, 10%) zu 55% aus 4-Cyclononin-1-on (**16**) bestand, Ausb. 29%. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylchlorid/Essigester (20: 1) wurde **16** isoliert. Analog zu der oben angegebenen Vorschrift wurde es zu dem Alkohol **24** reduziert, der dann zu dem Nitrobenzoat **12** umgesetzt wurde. Ausb. 70%, Schmp. 55 °C (aus Petrolether). – IR (KBr): 1525, 1605 (aromat. Schw.); 1710 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.5 - 2.6$ (m, 12H, Ring-H); 5.03 – 5.33 (m, 1 H, tert. H); 8.23 (s, 4H, aromat. H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (287.3) Ber. C 66.89 H 5.96 N 4.88 Gef. C 66.16 H 6.07 N 4.75

4-Cyclooctin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**13**)

5-Hydroxycyclooctan-1-on-semicarbazon: 150 g (1.35 mol) Semicarbazid-hydrochlorid und 150 g (1.83 mol) Natriumacetat wurden pulverisiert und mit 1.5 l Ethanol 10 min unter Rückfluß gekocht. Es wurde heiß abfiltriert und das Filtrat mit 30 g (0.21 mol) 5-Hydroxycyclooctan-1-on¹⁷⁾ (**17**) versetzt. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde auf etwa 400 ml eingengt, nach Zugabe von 100 ml Wasser ließ man über Nacht auskristallisieren. Nach Filtrieren und Trocknen wurden 34.9 g (0.18 mol) des Semicarbazons erhalten. Ausb. 86%, Schmp. 168 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.2 - 2.6$ (m, 12H, Ring-H); 4.00–4.40 (m, 1H, tert. H); 4.80 (s, 1H, OH); 5.86 (s, 2H, NH_2); 6.17 (s, 1H, NH).

4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol-7-ol (**18**)¹²⁾: Die Suspension von 28 g (0.14 mol) 5-Hydroxycyclooctan-1-on-semicarbazon in 300 ml Dioxan wurde unter Rühren mit einer gesättigten Lösung von 32.2 g (0.29 mol) Selendioxid in Wasser versetzt. Anschließend wurde die rote Lösung über Nacht bei Raumtemp. gerührt, danach der rote Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, dann wurde mit 200 ml Wasser versetzt und mit Methylchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wurde das Lösungsmittel entfernt und das übriggebliebene rote Öl in Toluol aufgenommen. Über eine kurze, mit Kieselgel gefüllte Säule wurde die Lösung filtriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Toluol befreit. Man erhielt 26.6 g (0.12 mol) einer gelben Flüssigkeit, die nach DC einheitlich war (Kieselgel, Methanol, R_F 0.73). Ausb. 86%. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.8 - 2.3$ (m, 6H, Ring-H); 2.9–3.6 (m, 4H, Allyl-H); 3.8–4.4 (m, 1H, tert. H); 4.37 (s, 1H, OH).

4-Cyclooctin-1-ol (**19**)¹²⁾: Zur Lösung von 26.6 g (0.12 mol) **18** in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei –70 °C (Methanol/Trockeneis) unter Stickstoffatmosphäre 150 ml einer 1.6 m n-Butyllithiumlösung in Hexan so getropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über –60 °C anstieg. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wurden 33 g (0.26 mol) Methyljodid hinzugegeben. Es wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt, danach auf 300 ml Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mit Methylendichlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknen im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Durch Destillation des verbliebenen Restes wurden 9.1 g (73 mmol) **19** erhalten. Ausb. 60%, Sdp. 86 °C/300 Pa. – IR (Film): 2220 (C–C), 3400 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9 - 2.7$ (m, 10H, Ring-H), 3.47–4.00 (m, 2H, OH, tert. H).

4-Cyclooctin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (**13**): Durch Umsetzung von **19** mit 4-Nitrobenzoylchlorid nach der oben angegebenen Vorschrift. Ausb. 90%, Schmp. 70.5 °C (aus Petrolether). – IR (KBr): 1520, 1600 (aromat. Schw.), 1700 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.8 - 2.6$ (m, 10H, Ring-H); 4.90–5.27 (m, 1H, tert. H); 8.27 (s, 4H, aromat. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (273.3) Ber. C 65.92 H 5.53 N 5.13 Gef. C 65.56 H 5.58 N 5.17

Solvolysen: Die Lösungen von **11**–**13** in wasserfreiem Trifluorethanol, 75proz. und 50proz. wäßrigem Ethanol wurden mit wasserfreiem Triethylamin als Puffer versetzt (molekulares Verhältnis von 4-Nitrobenzoat zu Triethylamin 1 : 2). In abgeschmolzenen Glasampullen wurde unter

magnetischem Rühren in einem auf 75 °C thermostatisierten Ölbad solvolysiert. Zur Identifizierung der Solvolyseprodukte durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben wurde der nicht aufgearbeitete Ampulleninhalt mit Kapillar GC (Glaskapillare, 23.6 m, K 20M) untersucht, präparative GC wurde mit einer Glassäule (2 m, Varaport, 10% SE 30) durchgeführt.

Solvolyse von 5-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (11) (Tab. 1): In 4.5 ml Lösungsmittel wurden 150 mg (0.52 mmol) **11** 6 d solvolysiert. In wasserfreiem Trifluorethanol wurde ein Produkt gefunden, das durch präp. GC vom Lösungsmittel und Puffer abgetrennt wurde: *Bicyclo[4.3.0]non-1-en-2-yl-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (23)*. – IR (Film): 1170 (CF₃), 1290 (=C–O–C), 1720 cm⁻¹ (C=C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7–2.6 (m, 13H, Ring-H); 4.10 (q, 2H, CH₂CF₃, J = 8.5 Hz). – MS (70 eV): m/e = 220 (47%, M⁺), 192 (100), 121 (48).

Die Solvolyse-Ansätze in 75proz. und 50proz. wäßrigem Ethanol enthielten zwei Produkte in unterschiedlichen Mengen (s. Tab. 1). Das Hauptprodukt wurde durch präp. GC isoliert und durch Vergleich der IR- und Massenspektren mit denen einer authent. Probe¹⁸⁾ als *Bicyclo[4.3.0]nonan-2-on (21)* identifiziert. **21** lag als Gemisch aus 15% *trans*- und 85% *cis*-Keton vor. Als zweites Produkt wurde durch Retentionszeitvergleich mit Hilfe der Kapillargaschromatographie *5-Cyclononin-1-ol (22)* nachgewiesen.

Kinetik: Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von **11** wurde durch automatische Titration mit einer Apparatur der Firma Metrohm durchgeführt. In dem thermostatisierten Glasgefäß mit Magnetrührer, Kolbenbürette und Einstabmeßkette wurden 35 ml 75proz. wäßr. Ethanol auf 73.4 °C thermostatisiert und mit 4.0 mg **11** versetzt. Die bei der Solvolyse freigesetzten Protonen wurden durch automatischen Nullwertvergleich mit einem vorgewählten pH-Wert mit einer 0.015 N Natriumhydroxidlösung in 75proz. wäßr. Ethanol titriert. $k = 7.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$.

Solvolyse von 4-Cyclononin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (12) (Tab. 2): In 5 ml Lösungsmittel wurden 100 mg (0.35 mmol) **12** solvolysiert. Nach 8 d wurden die Solvolysen in 75- und 50proz. wäßr. Ethanol gaschromatographisch untersucht, wobei jeweils nur ein Produkt gefunden wurde. Der Ampulleninhalt wurde mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherphase wurde das Lösungsmittel abgedampft. Durch den Vergleich der Retentionszeiten wurde die Substanz als *4-Cyclononin-1-ol (24)* identifiziert.

Die Solvolyse in wasserfreiem Trifluorethanol zeigte nach 14 d bei der gaschromatographischen Untersuchung drei Produkte im Verhältnis 12: 57: 31. Das Hauptprodukt wurde durch Retentionszeitvergleich als **24** identifiziert. Die zweite Komponente (12%) hat laut GC-MS eine Molekülmasse von 220. 14 d nach Öffnen der Ampulle war diese Komponente durch Spuren von Säure in **24** übergegangen. Durch diese Tatsache und das Massenspektrum wurde ihr die Konstitution *4-Cyclononin-1-yl-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (25)* zugeordnet. Die dritte Komponente (31%) wurde nach Extrahieren des Ampulleninhaltes mit Ether, Waschen der Etherphase mit Wasser an Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester (20: 1) säulenchromatographisch abgetrennt: *4-Nitrobenzoesäure-(2,2,2-trifluorethylester) (26)*. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.76 (q, 2H, CH₂CF₃, J = 8.5 Hz); 8.20–8.49 (m, 4H, arom. H). – MS (70 eV): m/e = 249 (55%, M⁺), 150 (100).

Solvolyse von 4-Cyclooctin-1-yl-(4-nitrobenzoat) (13) (Tab. 3): In 100 ml 50proz. wäßrigem Ethanol wurden 150 mg (0.55 mmol) **13** 22 d solvolysiert. Die GC-Untersuchung zeigt zwei Substanzen im Verhältnis von 47: 53. Der Ampulleninhalt wurde mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Substanzgemisch an Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester (4: 1) getrennt. Anhand authent. Proben wurden die Substanzen als *4-Cyclooctin-1-ol (27)* und *4-Cycloocten-1-ol (28)*¹⁹⁾ identifiziert. Eine Solvolyse unter gleichen Bedingungen ergab nach 1.5 d die gleichen Produkte im Verhältnis 95% **27** und 5% **28**.

150 mg (0.55 mmol) **13** wurden mit 25 ml wasserfreiem Trifluorethanol 14 d solvolysiert. Der Ampulleninhalt wurde gaschromatographisch untersucht, wobei drei Verbindungen festgestellt wurden. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit den authent. Proben wurden sie als **27**, **28** und **26** identifiziert.

Literatur

- 1) 31. Mittel.: R. Kopp und M. Hanack, Chem. Ber. **112**, 2453 (1979).
- 2) M. Hanack, Acc. Chem. Res. **9**, 364 (1976); M. Hanack, Angew. Chem. **90**, 346 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 333 (1978); P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, S. 275 ff., Academic Press, San Francisco 1979.
- 3) M. Hanack und H. Stutz, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 4) P. E. Peterson und R. J. Kamat, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3152 (1966); **91**, 4521 (1969).
- 5) M. Hanack, C. E. Harding und J. L. Derocque, Chem. Ber. **105**, 421 (1972).
- 6) M. Hanack und K. A. Fuchs, in Vorbereitung.
- 7) M. Hanack, H. Bentz, R. Märkl und L. R. Subramanian, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1894.
- 8) M. Hanack und A. Heumann, Tetrahedron Lett. **1969**, 5117.
- 9) M. J. Chandy, L. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber. **108**, 2212 (1975).
- 10) D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta **55**, 1276 (1972).
- 11) G. L. Lange und T. W. Hall, J. Org. Chem. **39**, 3819 (1974).
- 12) H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn und H. Meier, Synthesis **1978**, 536.
- 13) W. Hückel und W. Doll, Liebigs Ann. Chem. **526**, 103 (1936).
- 14) A. Krebs und H. Colberg, Chem. Ber. **113**, 2007 (1980), vorstehend; W. Spang und M. Hanack, Chem. Ber. **113**, 2025 (1980), nachstehend.
- 15) W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1513 (1971); M. Hanack und E. Lamparter, Chem. Ber. **105**, 3789 (1972).
- 16) L. R. Subramanian und M. Hanack, J. Org. Chem. **42**, 174 (1977).
- 17) 5-Hydroxycyclooctan-1-on (**17**) wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt.
- 18) F. Schenker, Dissertation, ETH Zürich 1960.
- 19) J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins und J. P. Arrington, J. Org. Chem. **33**, 423 (1968).