

Desaminierungsreaktionen, 37¹⁾

Zerfall von Bicyclo[6.1.0]nonan- und Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Georg Hellwig

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 17. Dezember 1981

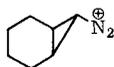
Bicyclo[6.1.0]nonan-*exo*-9-diazonium-Ionen (**9**) wurden durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs (**8**) in Methanol erzeugt. In schwach alkalischer Lösung wurde (*E*)-3-Methoxycyclononen (**11**) durch disrotative Öffnung des Dreirings gebildet. In Gegenwart von Natriummethylat entstanden 1,2-Cyclononadien (**13**) und *exo*-9-Methoxybicyclo[6.1.0]nonan (**15**) als weitere Produkte, wahrscheinlich aus dem Carben **12**. Bicyclo[6.1.0]non-2-en-*exo*-9-diazonium-Ionen (**21**) zerfielen ohne Beteiligung der Doppelbindung zu den (*Z,E*)-Methoxycyclononadienen **22** und **23**. Das von **21** abgeleitete Carben **29** ergab den bicyclischen Ether **30** und das unbeständige 1,2,4-Cyclononatrien (**32**). Im Gegensatz zu seinen niederen Homologen zeigte **29** keine Carben-Carben-Umlagerung (**29** → **31**).

Deamination Reactions, 37¹⁾

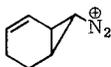
Decomposition of Bicyclo[6.1.0]nonane- and Bicyclo[6.1.0]non-2-ene-9-diazonium Ions

Bicyclo[6.1.0]nonane-*exo*-9-diazonium ions (**9**) have been generated from the corresponding nitrosoarea (**8**) and base. In weakly alkaline solution (*E*)-3-methoxycyclononene (**11**) was formed by disrotatory ring opening of **9**. In the presence of sodium methoxide 1,2-cyclononadiene (**13**) and *exo*-9-methoxybicyclo[6.1.0]nonane (**15**) were additional products, presumably arising *via* carbene **12**. Bicyclo[6.1.0]non-2-ene-*exo*-9-diazonium ions (**21**) decomposed without participation of the double bond to give the (*Z,E*)-methoxycyclononadienes **22** and **23**. The **21**-derived carbene **29** afforded the bicyclic ether **30** and the elusive 1,2,4-cyclononatriene (**32**). In contrast to its lower homologs, **29** did not undergo a carbene-carbene rearrangement (**29** → **31**).

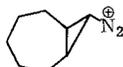
In früheren Arbeiten²⁻⁵⁾ berichteten wir über den Zerfall der Diazoniumionen **1**–**4**. Unser Interesse galt dabei u. a. der Öffnung des Dreirings zu *trans*-Cycloalken-Derivaten, der Beteiligung der Doppelbindung in **2** und der 1,3-Kohlenstoffverschiebung (Carben-Carben-Umlagerung), die mit **2** und **4** in stark alkalischer Lösung zu beobachten war. Die vorliegende Untersuchung von Bicyclo[6.1.0]nonan-9-diazonium-Ionen (**9**) und Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-diazonium-Ionen (**21**) dient der Klärung einiger noch offener Fragen.



1



2



3

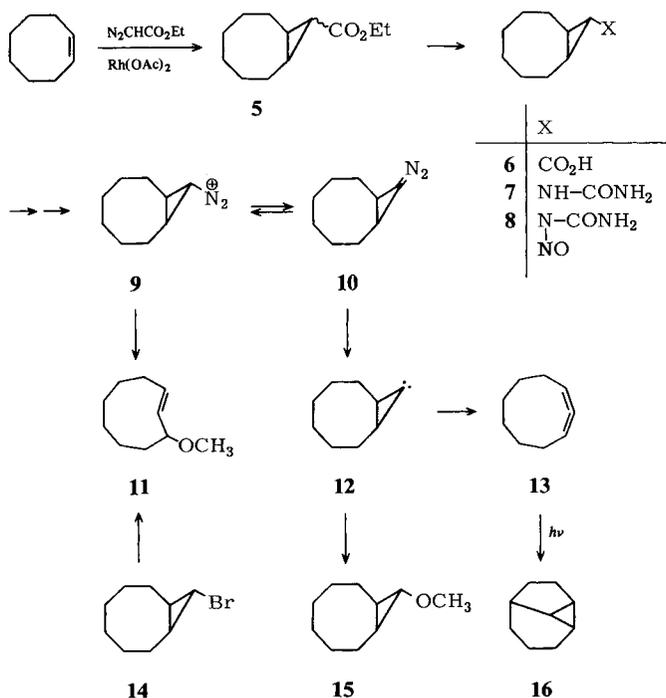


4

Bicyclo[6.1.0]nonan-9-diazonium-Ionen (9)

Umsetzung von Cycloocten mit Diazoessigester unter Rh^{II} -Katalyse⁶⁾ ergab ein *exo/endo*(52:48)-Gemisch der Ester **5**, das durch Destillation über eine Spaltrohr-Kolonne getrennt werden konnte. Alkalische Verseifung von *exo*-**5** führte zur Carbonsäure **6**, Curtius-Abbau von **6** zum Harnstoff **7** und Nitrosierung von **7** zum Nitrosoharnstoff **8**.

Durch Spaltung von **8** mit Natriumhydrogencarbonat in Methanol erhielten wir *trans*-3-Methoxycyclononen (**11**), das auch bei der Silberionen-katalysierten Methanolyse von *exo*-9-Brombicyclo[6.1.0]nonan (**14**) entsteht⁷⁾. Die Öffnung des Dreirings in **9** und **14** verläuft disrotativ unter Drehung der Alkylreste „nach außen“; wahrscheinlich erfolgt sie synchron mit dem Austritt der Abgangsgruppe.



3-substituierte *trans*-Cycloalkene zeigen eine ungewöhnliche Form der Diastereomerie; zu der Chiralitätsebene der *trans*-Doppelbindung tritt das Chiralitätszentrum des asymmetrisch substituierten C-Atoms. Aus **1**–**4** wurde jeweils nur ein Diastereomer erhalten. Diese Stereoselektivität schließt ein ebenes *trans*-Cycloalkenylkation als Zwischenstufe aus und spricht für die nucleophile Substitution eines „halbgeöffneten“ Cyclopropylkations^{2,3,5)}. Obwohl **11** im GC einheitlich erscheint, zeigt sein NMR-Spektrum zwei OCH₃-Signale (δ 3.33 und 3.30, 84:16). Demnach liegt **11** als Diastereomergemisch vor. Die Halbwertszeit der Racemisierung von *trans*-Cyclononen beträgt 6 s bei 30 °C⁸⁾. Die Äquilibrierung der Diastereomeren von **11** sollte daher zu rasch erfolgen, um eine GC-Trennung zu ermöglichen, aber doch langsam genug für die Messung individueller NMR-Signale. Analoge Beobachtungen wurden mit 2-Halogen-3-methoxy-*trans*-cyclononen (jedoch nicht mit **11**) in Lit.⁷⁾ gemacht. Wegen der Äquilibrierung der Diastereomere ist nicht feststellbar, auf welcher Stufe der Ringöffnung **11** gebildet wird.

Bei der Spaltung von **8** mit Natriummethylat in Methanol traten 1,2-Cyclononadien (**13**) und *exo*-9-Methoxybicyclo[6.1.0]nonan (**15**) als weitere Reaktionsprodukte auf (Tab. 1). Das *endo*-Isomere von **15** wurde zu < 0.2% gefunden. **13** ist das Resultat einer Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung des Carbens **12**; auch bei der Erzeugung von **12** auf metallorganischem Wege wird **13** erhalten⁹. Mit steigender Methylat-Konzentration wurden **13** und **15** in zunehmender Menge, aber in nahezu konstantem Verhältnis (**13**: **15** \approx 15) gebildet. Sehr wahrscheinlich ist **12** auch die Vorstufe von **15**. Formal handelt es sich um eine O-H-Einschiebung; mechanistisch plausibler ist ein nucleophiler Angriff des Carbens am Sauerstoff des Methanols bzw. Methylats¹⁰. Bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität (*exo*:*endo* > 20). Bei den Diazoniumionen **1**–**4** war dieser Reaktionsweg nicht eindeutig nachweisbar, da auch in schwach alkalischer Lösung bicyclische Ether entstanden.

Tab. 1. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **8** in Methanol (20 °C) (%)

Base	11	13	15
NaHCO ₃ ^{a,b)}	98.3	—	0.2
0.1 M NaOCH ₃ ^{c)}	64.7	31.7	2.5
0.2 M NaOCH ₃	54.7	41.2	2.7
0.5 M NaOCH ₃	42.0	52.6	3.6
1.0 M NaOCH ₃	31.6	62.4	4.0
2.0 M NaOCH ₃	23.0	71.2	4.0
2.8 M NaOCH ₃	21.3	72.6	4.4

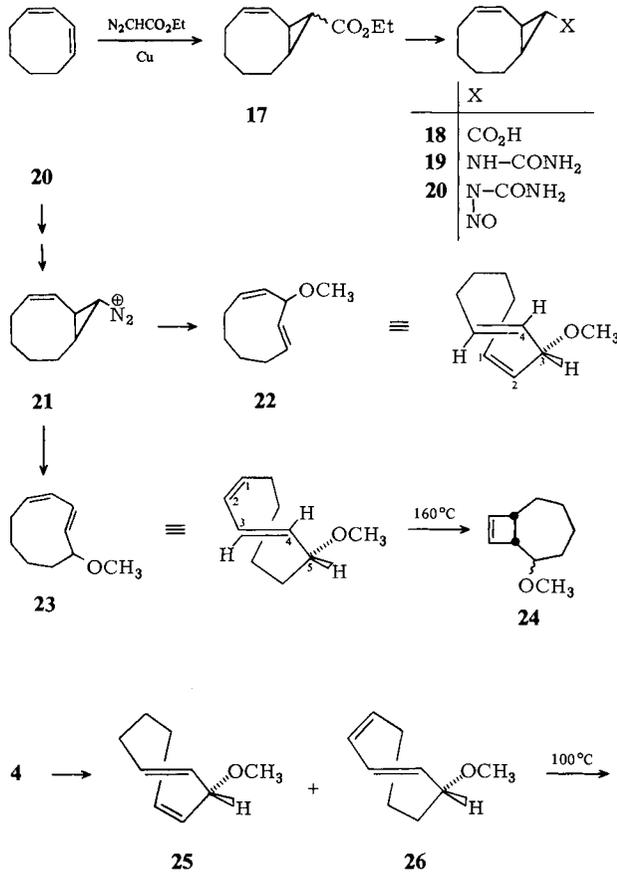
a) Suspension von 3 mol Base/mol **8**. – b) Neben **11** und Spuren **15** wurden 1.1% (*Z*)-3-Methoxycyclononon und 0.4% eines nicht identifizierten Ethers gefunden. – c) In allen Versuchen mit NaOCH₃ entspricht die Differenz zu 100% zwei nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen.

Ward und Karafiath¹¹⁾ erhielten durch benzolsensibilisierte Photolyse von **13** Tricyclo[6.1.0.0^{4,9}]nonan (**16**). Sie postulierten eine photochemische Bildung des Carbens **12**, gefolgt von intramolekularer C-H-Einschiebung. Die alkalische Spaltung von **8** gab kein **16**. Ferner fanden wir bei Belichtung von **13** in Benzol/Methanol kein **15**. Es erscheint daher fraglich, ob die photochemische Anregung von **13** tatsächlich zu (*Singulett*-) **12** führt.

Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-diazonium-Ionen (**21**)

Die kupferkatalysierte Umsetzung von 1,3-Cyclooctadien mit Diazoessigsäure-ethylester lieferte *exo*- und *endo*-Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-carbonsäure-ethylester (**17**) im Verhältnis 73:27. Nach alkalischer Hydrolyse von **17** wurde die *exo*-Säure **18** durch Umkristallisieren rein erhalten und analog **6** zum Nitrosoharnstoff **20** weiterverarbeitet.

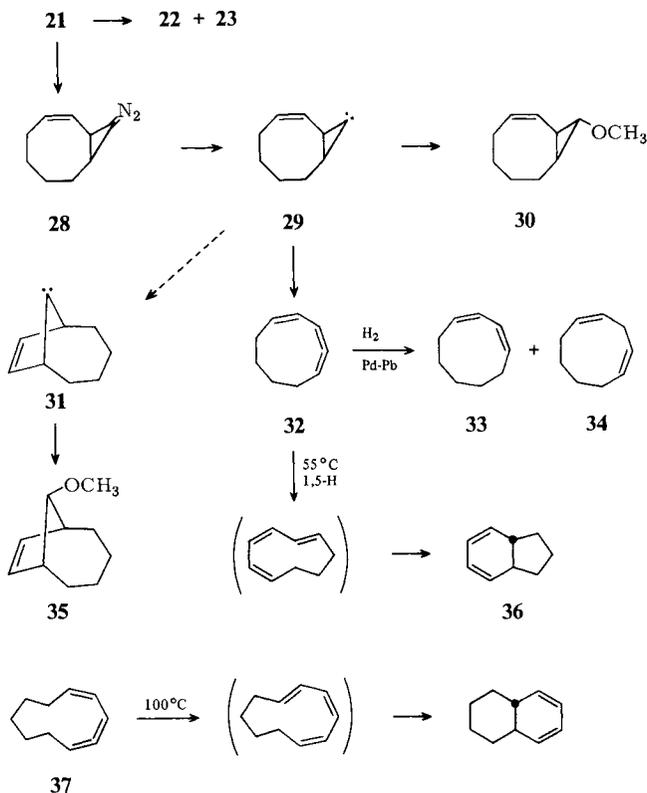
Die Spaltung von **20** mit Natriumhydrogencarbonat in Methanol ergab (1*Z*,4*E*)-3-Methoxy-1,4-cyclononadien (**22**) und (1*Z*,3*E*)-5-Methoxy-1,3-cyclononadien (**23**) (Tab. 2). Die Ether wurden durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt. Ihre Konstitution folgt aus den NMR-Spektren (exp. Teil), der Hydrierung zu Methoxycyclononan und der thermischen Cyclisierung (Butadien \rightarrow Cyclobuten) von **23**. Das Fehlen eines dritten Isomeren zeigt, daß die *Z*-Doppelbindung nicht an der Delokalisierung der positiven Ladung beteiligt wird.

Tab. 2. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **20** in Methanol (20 °C) (%)

Base	22	23	30	32	X ^{a)}
NaHCO ₃ ^{b,c)}	62.7	35.6	0.2	—	—
0.2 M NaOCH ₃	57.8	30.5	3.1	8.6	d)
2.8 M NaOCH ₃	25.9	15.0	16.2	41.2	1.7
4.0 M NaOCH ₃	19.2	11.9	19.5	46.0	3.4
5.8 M NaOCH ₃	13.9	10.2	25.8	46.0	4.1

a) Nicht identifizierte Substanz, evtl. **41** (vgl. Text). — b) Suspension von 3 mol Base/mol **20**. — c) Drei weitere Produkte, jeweils < 1%. — d) X zusammen mit **22** erfäßt.

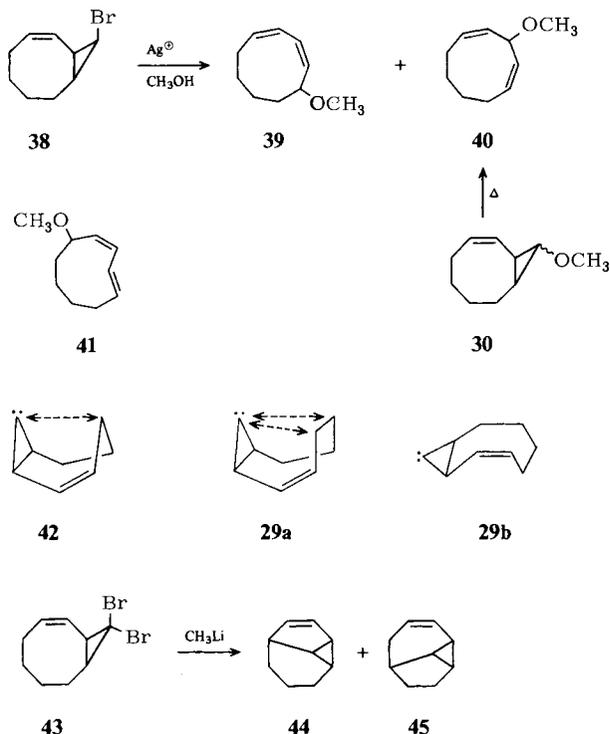
Im Gegensatz zu **11** liegen **22** und **23** wahrscheinlich als einheitliche Diastereomere vor (nur ein OCH₃-Signal im NMR-Spektrum). Die Kopplungskonstanten $J_{3,4} = 9.3$ Hz in **22** und $J_{4,5} = 9.3$ Hz in **23** weisen ihnen die gleiche Konfiguration zu, die für die Cyclooctadienylether **25** und **26** aus **4** gefunden wurde ($J = 8.6$ Hz)⁵⁾. Während **26** nur ein Cyclisierungsprodukt **27** ergab, entstanden aus **23** zwei Stereoisomere von **24**. Die hohe Temperatur dürfte eine Äquilibrierung von **23** (Drehung um C-2–C-3 und C-4–C-5) bewirken.



Höhere Basenkonzentrationen beeinflussten die Spaltung von **20** ähnlich wie die von **8**. Die Ausbeuten an **22** und **23** nahmen ab, *exo*-9-Methoxybicyclo[6.1.0]non-2-en (**30**) und 1,2,4-Cyclonatrien (**32**) traten als zusätzliche Produkte auf (Tab. 2). Im Gegensatz zu **13** war **32** nur in hoher Verdünnung haltbar. Konzentration der Lösungen führte zu undefinierten Oligo- oder Polymeren. Folgende Befunde sichern die Konstitution von **32**: 1) Das IR-Spektrum des Produktgemischs zeigte eine Allen-Bande bei 1935 cm^{-1} . 2) Vollständige Hydrierung ergab Cyclononan, partielle Hydrierung mit Lindlar-Katalysator führte zu (1*Z*,3*Z*)-1,3-Cyclononadien (**33**) und (1*Z*,4*Z*)-1,4-Cyclononadien (**34**). 3) Beim Erwärmen seiner methanolischen Lösung ging **32** vollständig in *trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien (**36**) über, das auf unabhängigem Weg synthetisiert wurde¹²). Die analoge Umlagerung – eine Folge von 1,5-H-Verschiebung und electrocyclischem Ringschluß – des stabileren 1,2,4-Cyclodecatriens (**37**) ist bekannt¹³). Wegen der Unbeständigkeit von **32** war die Produktverteilung in stark alkalischer Lösung (Tab. 2) nur mäßig reproduzierbar.

Neben **22**, **23**, **30** und **32** trat mit 3–4% eine nicht identifizierte Verbindung X auf (Tab. 2). Bei der Gaschromatographie auf Kapillarsäulen wurde X nur unvollständig von **22** getrennt, bei HPLC erschien X gemeinsam mit **23**. Ein auf 17% X angereichertes Gemisch mit **23** ergab bei katalytischer Hydrierung nur Methoxycyclononan. X dürfte daher ebenfalls ein Methoxycyclononadien sein. Durch Vergleich ausgeschlossen wurden die (*Z,Z*)-Isomeren **39** und **40**. Sie entstanden

als Gemisch bei der Silberionen-unterstützten Methanolyse von 9-*endo*-Brombicyclo[6.1.0]non-2-en (**38**). Reines **40** erhielten wir durch Thermolyse (Homo-1,5-H-Verschiebung) aus **30**. X war auch kein Produkt der basenkatalysierten Isomerisierung von **22**, **23**, **39** oder **40**. Nicht auszuschließen ist die Konstitution eines (1*E*,3*Z*)-5-Methoxy-1,3-cyclononadiens (**41**), da sich X anscheinend (GC-Vergleich) unter den Belichtungsprodukten von **39** befand. Es bleibt jedoch unerklärlich, warum **41** nur in stark alkalischer Lösung gebildet werden sollte.



Von seinem niederen Homologen **4** unterscheidet sich **21** vor allem durch das Ausbleiben der Carben-Carben-Umlagerung **29** → **31**. Die analoge 1,3-Verschiebung wird bei **4** in stark alkalischer Lösung zur Hauptreaktion⁵⁾. Der aus **31** erwartete Methyl-ether **35** wurde zum Vergleich aus dem bekannten Bicyclo[4.2.1]non-7-en-9-ol¹⁴⁾ dargestellt; **35** befand sich zu maximal 0.1–0.2% unter den Reaktionsprodukten von **21** bzw. **28**. Die Skatellöl-Umlagerung **29** → **31** wird überspielt durch die Cyclopropy-liden-Allen-Umlagerung **29** → **32**, die bei **42** aus Spannungsgründen erschwert ist. Hinzu kommen konformative Gesichtspunkte: Die Carben-Carben-Umlagerung erfordert die Wannenkongformation **42** bzw. **29a**, da nur dort eine Orbitalüberlappung zwischen C-9 und C-3 möglich ist und bei 1,3-Verschiebung eine (*Z*)-Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 entstehen kann. An Molekülmodellen erscheint die Wechselwirkung zwischen C-9 und C-4 (bzw. C-5) in **29a** intensiver als in **42**. Tatsächlich entstehen bei Erzeugung des Carbens **29** auf metallorganischem Weg aus **43** durch intramolekulare Einschlebung in die C-4–H- und C-5–H-Bindungen die Tricyclen **44** und **45**¹⁵⁾. 1,2,4-Cyclononatrien (**32**) wurde hierbei nicht gefunden (vielleicht infolge seiner Unbestän-

digkeit unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen, s. o.). Andererseits erhielten wir aus **20** auch unter aprotischen Bedingungen nur wenig (3.5%) **44** und **45**. Die unterschiedliche Reaktivität der metallorganisch bzw. desaminativ erzeugten Carbene könnte konformative Ursachen haben: die Cyclopropylyden-Allen-Umlagerung ist auch aus der Sesselform **29b** möglich.

Wir danken Herrn *Ludger Heming* für die Synthese von **20** und erste Versuche zu dessen alkalischer Spaltung.

Experimenteller Teil

Bicyclo[6.1.0]nonan-9-carbonsäure-ethylester (5): Zu 240 g (2.18 mol) Cycloocten und 0.13 g Rhodium(II)-acetat tropfte man unter starkem Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 4 h 34.2 g (0.3 mol) Diazoessigsäure-ethylester. Nach einer weiteren Stunde wurde das überschüssige Cycloocten i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert, Ausb. 32.2 g (54%), Sdp. 110–120°C/10 Torr, nach GC (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 120°C) zwei Komponenten im Verhältnis 52:48. Destillation i. Vak. über eine 50-cm-Spaltrohrkolonne ergab *endo-5*, Sdp. 80°C/1 Torr, mit einer Reinheit von 97% und *exo-5*, Sdp. 85.5°C/1 Torr, mit einer Reinheit von 98%. Die NMR-Spektren (CCl₄) beider Isomeren zeigten außer δ 4.0 q und 1.2 t (OCH₂CH₃) nur unaufgelöste Multiplets. Zugabe des Verschiebungsreagens Eu(fod)₃ machte das Signal von 9-H „sichtbar“; auf Grund der Kopplungskonstanten $J_{1,9} = J_{8,9}$ (*endo* 8.5 Hz, *exo* 4 Hz) wurden die Konfigurationen zugeordnet.

*Bicyclo[6.1.0]nonan-*exo-9*-carbonsäure (6)*: 15 g (76 mmol) *exo-5* wurden mit 180 ml 7proz. ethanolischer Kalilauge 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man gab weitere 100 ml Kalilauge zu und erhitze noch 2 h unter Rückfluß. Der Überschuß an Kaliumhydroxid wurde durch CO₂ ausgefällt, der Alkohol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Man schüttelte mit Ether aus und säuerte die wäßrige Phase mit 2 N HCl an. Die ausgefallene Säure wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet; Ausb. 12.6 g (98%), Schmp. 121°C (aus Methanol/Wasser). Veresterung mit Diazomethan und GC zeigte eine Reinheit von 98.4%. – IR (KBr): 2990, 2920, 2850, 1685, 1460, 1320, 1240, 1180, 1035, 950, 790, 650 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 11.9 s (1H), 2.3–0.7 m (15H).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.47 H 9.51

*(Bicyclo[6.1.0]non-*exo-9*-yl)harnstoff (7)*: Der Curtius-Abbau von **6** erfolgte nach der Vorschrift für *exo*-Bicyclo[5.1.0]octan-8-carbonsäure in Lit.⁴⁾ Ausb. 53%, Schmp. 211°C (aus Essigester). – IR (KBr): 3440, 3260, 3180, 3010, 2920, 2850, 1660, 1615, 1585, 1470, 1450, 1370, 1350, 1315, 1135, 1040, 875, 750 cm⁻¹. – NMR (CD₃SOCD₃): δ 6.0 s (br, 1H), 5.3 s (br, 2H), 2.2–0.5 m (15H).

C₁₀H₁₈N₂O (182.2) Ber. C 65.90 H 9.95 N 15.37 Gef. C 65.87 H 9.94 N 15.35

N-(*Bicyclo[6.1.0]non-*exo-9*-yl*)-*N*-nitrosoharnstoff (**8**): Zu 1.1 g (6 mmol) **7** in 7.8 ml Eisessig und 3.5 ml Acetanhydrid wurden bei 0°C innerhalb von 20 min 0.63 g (9 mmol) Natriumnitrit in 4 ml Wasser getropft. Anschließend verdünnte man mit Wasser, rührte noch 10 min, saugte ab, wusch mit wenig kaltem Wasser, trocknete und kristallisierte aus Essigester/*n*-Pentan um. Ausb. 0.85 g (67%), Schmp. 128°C (Zers.), nur unter Kühlung haltbar. – IR (KBr): 3410, 3320, 3250, 3180, 3000, 2920, 2850, 1710, 1620, 1600, 1510, 1470, 1450, 1415, 1240, 1225, 1135, 1090, 1070, 1025, 1010, 990, 905, 780, 705 cm⁻¹.

Alkalische Spaltung von **8**

a) Mit Natriumhydrogencarbonat: 63.4 mg (0.3 mmol) **8** und 84 mg (1 mmol) Natriumhydrogencarbonat wurden in 6 ml trockenem Methanol bei Raumtemp. bis zum Ende der Gasentwick-

lung (ca. 12 h) gerührt. Man gab 10 ml Wasser hinzu, schüttelte fünfmal mit je 2 ml *n*-Pentan aus, wusch die vereinigten Pentanauszüge mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Die Hauptmenge des Pentans wurde über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand (ca. 1 ml) gaschromatographisch untersucht: 38-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 80°C; Ret.-Zeiten (min): **13**⁹⁾ 17.4, **15**¹⁶⁾ 33.8, (*Z*)-3-Methoxycyclononen⁷⁾ 35.5, **11** 36.4. Das Hauptprodukt **11** wurde durch präp. GC isoliert (1.5-m-Säule mit 15% Marlophen auf Chromosorb P, 130°C, 150 ml He/min).

(*E*)-3-Methoxycyclononen (**11**): IR (Film): 3020, 2980, 2930, 2860, 2820, 1655, 1450, 1370, 1360, 1210, 1180, 1115, 1075, 990, 945, 920, 800, 735 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ 5.55 ddd (*J* = 16.3, 10.5 und 4.5 Hz, 1-H), 5.28 dd (*J* = 16.3 und 9.1 Hz, 2-H), 4.0 und 3.5 m (3-H), 3.33 und 3.30 s (OCH₃), 2.35 – 0.9 m (12H). Die Intensitäten der Signale bei δ 3.33 und 3.30 verhielten sich wie 84:16, zur Interpretation vgl. S. 2745.

C₁₀H₁₈O (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.96 H 11.71

b) Mit Natriummethylat: Zu 3 ml Natriummethylat-Lösung wurde unter starkem Rühren eine Suspension von 63.4 mg (0.3 mmol) **8** in 3 ml Methanol zugegeben. Die Konzentration der vorgelegten Methylat-Lösung war doppelt so hoch wie in Tab. 1 angegeben. Nach 5 min wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und wie oben aufgearbeitet. Nach GC-Vergleich enthielten die Reaktionsprodukte (Tab. 1) < 0.2% *endo*-9-Methoxybicyclo[6.1.0]nonan¹⁶⁾ und < 0.1% **16**¹⁵⁾.

Belichtung von 1,2-Cyclononadien (**13**): Entgaste und mit Stickstoff gespülte Lösungen von **13** wurden in Quarzgefäßen mit Quecksilber-Niederdruckbrennern bestrahlt („Rayonet Photochemical Reactor RP 100“). Mischungen von **13** mit Benzol gaben in 6–18 h 0.6–3% **16**, wie in Lit.¹¹⁾ beschrieben. Lösungen von **13** in Methanol zeigten keinen Umsatz; Mischungen von **13** mit Methanol und Benzol (2:1:2 oder 1:5:1) gaben **16**, aber kein **15**.

Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-carbonsäure-ethylester (**17**): 75 g (0.66 mol) Diazoessigsäure-ethylester und 32.4 g (0.3 mol) 1,3-Cyclooctadien wurden in 4 h bei 75–80°C unter Rühren zu einer Mischung von 204 g (1.89 mol) 1,3-Cyclooctadien und 15 g Katalysator (10 g Cu-Pulver, 3 g wasserfreies Kupfer(II)-chlorid und 2 g wasserfreies Kupfer(I)-chlorid) getropft. Nach weiteren 15 min wurde abgekühlt, filtriert und i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 65.8 g (51.5%), Sdp. 85°C/0.2 Torr, nach GC zwei Komponenten im Verhältnis 73:27.

exo-Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-carbonsäure (**18**): Alkalische Hydrolyse von 65 g (0.34 mol) **17** nach der Vorschrift für **6** ergab 36 g (64%) Rohprodukt, Schmp. 55–60°C (Lit.¹⁷⁾ 58–73°C); Isomerenverhältnis nach Veresterung mit Diazomethan und GC 76:24. Nach dreimaligem Umkristallisieren von 34 g Rohprodukt aus Methanol/Wasser wurden 15.3 g (45%) *exo*-Säure erhalten, Schmp. 80–81°C, Reinheit (GC nach Veresterung) 99%. – IR (KBr): 3100–2800 br, 3010, 2925, 2850, 1680, 1460, 1400, 1355, 1320, 1300, 1260, 1230, 1200, 1190, 1180, 1170, 1070, 1040, 1010, 980, 970, 945, 935, 910, 835, 800, 790, 780, 710, 690, 685, 665 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 12.2 s (1H), 5.8–5.2 m (2H), 2.5–0.9 m (11H).

(Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-yl)harnstoff (**19**): Curtius-Abbau von **18** nach der Vorschrift für *exo*-Bicyclo[5.1.0]octan-8-carbonsäure in Lit.⁴⁾ ergab 69.5% **19**, Schmp. 205°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3440, 3270, 3200, 3000, 2920, 2850, 1660, 1605, 1475, 1445, 1420, 1360, 1310, 1300, 1265, 1130, 1095, 1085, 1070, 1015, 975, 920, 780, 750, 720, 685, 675, 635 cm⁻¹.

C₁₀H₁₆N₂O (180.2) Ber. C 66.63 H 8.95 N 15.54 Gef. C 66.61 H 8.88 N 15.51

N-(Bicyclo[6.1.0]non-2-en-9-yl)-*N*-nitrososoharnstoff (**20**): Zu 1.0 g (5.5 mmol) **19** und 1.9 g (23 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 40 ml Ether tropfte man bei –20°C unter kräftigem Rühren innerhalb von 15 min 0.4 ml (0.55 g = 6 mmol) frisch destilliertes Distickstofftetroxid in

30 ml Ether. Nach weiteren 15 min wurde der Feststoff abgesaugt und gründlich mit Ether gewaschen, das Filtrat mit 20 ml gesätt. NaHCO_3 -Lösung und mit Eiswasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abziehen der Ethers i. Vak. ergab 0.71 g (61%) **20**, Schmp. 132–133 °C (Zers.) (aus Ether). – IR (KBr): 3400, 3320, 3260, 3180, 3020, 3000, 2920, 2855, 1705, 1615, 1595, 1510, 1445, 1405, 1390, 1300, 1235, 1230, 1135, 1120, 1080, 985, 965, 900, 850, 780, 720, 700, 675 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (209.3) Ber. C 57.40 H 7.23 N 20.08 Gef. C 57.44 H 7.37 N 20.19

Alkalische Spaltung von **20**

a) *Mit Natriumhydrogencarbonat*: Die Umsetzung folgte den Angaben für **8**. Zur Trennung von **22** und **23** durch HPLC gab man die Pentanlösung der Reaktionsprodukte in 0.15-ml-Portionen auf eine Säule 30 × 1.5 cm, Kieselgel Si 60 (5 μ), Laufmittel *n*-Pentan/Ether (97.5 : 2.5), Durchfluß 8 ml/min. Nach Einengen des Eluats über eine Vigreux-Kolonnen wurde durch präp. GC gereinigt (1.5-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 140 °C, 150 ml He/min).

(*1Z,4E*)-3-Methoxy-1,4-cyclononadien (**22**): IR (Film): 3020, 2980, 2930, 2860, 2820, 1650, 1635, 1470, 1450, 1200, 1110, 990, 950, 710 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): δ 5.78 ddd ($J = 15.4, 11.4$ und 4.1 Hz, 5-H), 5.42 dd ($J = 15.4$ und 9.3 Hz, 4-H), 5.40 dd ($J = 11.3$ und 2.4 Hz, 2-H), 5.6–5.4 m (1-H), 4.53 d (br, $J = 9.3$ Hz, 3-H), 3.25 s (OCH_3), 2.4–1.9 m (8H).

(*1Z,3E*)-5-Methoxy-1,3-cyclononadien (**23**): IR (Film): 3020, 2980, 2965, 2870, 2820, 1650, 1620, 1460, 1360, 1210, 1170, 1110, 985, 950, 895, 795, 760, 700 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): δ 6.14 d ($J = 11.6$ Hz, 2-H), 5.87 d ($J = 16.2$ Hz, 3-H), 5.81 dt ($J = 11.6$ und 4.3 Hz, 1-H), 5.53 dd ($J = 16.2$ und 9.3 Hz, 4-H), 3.88 m (5-H), 3.33 s (OCH_3), 2.5–1.2 m (8H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 **22**: Gef. C 78.86 H 10.51

23: Gef. C 78.71 H 10.61

2-Methoxybicyclo[5.2.0]non-8-en (**24**): Das aus **20** erhaltene Gemisch von **22** und **23** (63 : 37) wurde in *n*-Heptan 1 Woche auf 155–160 °C erhitzt (Glasampulle, N_2). Nach Kurzwegdestillation untersuchte man die Produktverteilung durch GC (38-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 80 °C): 17 + 5% **24** (zwei Isomere, s. u.), 63% **22**, 8% **23**. Das Isomerengemisch von **24** wurde durch präp. GC (4-m-Säule, 15% Fluorsiliconöl QF1 auf Chromosorb P, 180 °C, 200 ml He/min) abgetrennt. – IR (Film): 3040, 2980, 2925, 2880, 2820, 1295, 1105, 980, 765, 730 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): δ 6.30 d ($J = 2$ Hz, 1H), 6.15 d ($J = 2$ Hz, 1H), 3.35 und 3.34 s (OCH_3), 3.3–2.7 m (3H), 2.2–0.8 m (8H).

b) *Mit Natriummethylat*: Die Umsetzung folgte den Angaben für **8**. GC: 38-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 80 °C. Retentionszeiten (min): **32** 18.3, **30** 34.8, **22** (mit Schulter X) 36.5, **23** 38.3. Zum spektroskopischen Nachweis von **32** wurde die Desaminierungslösung mit CCl_4 ausgeschüttelt, der Extrakt i. Vak. unter Eiskühlung eingeeengt und das IR-Spektrum in einer Flüssigkeitsküvette aufgenommen; die Allen-Bande erschien bei 1935 cm^{-1} .

Hydrierung der Desaminierungsprodukte: Die Lösung der Desaminierungsprodukte (2.8 m NaOCH_3) in Pentan wurde mit Platin (10%) auf Aktivkohle bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Durch GC (wie oben) wurden nachgewiesen: Cyclononan (42%), **15** (15%), Methoxycyclononan (34%). Eine analoge Hydrierung führte man mit 0.3 g Lindlar-Katalysator durch. Die Kohlenwasserstoff-Fraktion bestand nach 30 min aus 5% **32**, 56% **33**¹⁸⁾, 32% **34**¹⁹⁾ und 7% Cyclononen; nach 12 h lagen 13% **33**, 26% **34** und 61% Cyclononen vor. Bei HPLC-Trennung der Ether (wie für die NaHCO_3 -Desaminierung beschrieben) wurde X mit **23** eluiert und konnte auf 17% angereichert werden. Hydrierung dieses Gemischs mit Pt-Kohle ergab ausschließlich Methoxycyclononan.

Umlagerung von 32: Nach Umsetzung von **20** mit NaOCH₃ wurde die Reaktionslösung 18 h auf 55 °C erwärmt und danach wie oben aufgearbeitet. Eine Isomerisierung der Ether war nicht erfolgt; **32** hatte sich vollständig in **36** umgelagert, das durch GC-Vergleich mit einer authentischen Probe¹²⁾ identifiziert wurde.

c) *Mit Natriummethylat in Heptan:* 63 mg (0.3 mmol) **20** und 54 mg (1 mmol) Natriummethylat wurden in 2 ml *n*-Heptan 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Kurzwegdestillation wurden durch GC-Vergleich identifiziert: **44** (2.0%), **45** (1.5%), **32** (90%), **30** (1.6%).

9-Methoxybicyclo[6.1.0]non-2-en: Die Umsetzung von 1,3-Cyclooctadien mit Dichlormethylmethylether/Methylolithium/Lithiumiodid folgte den Angaben für **15** in Lit.¹⁶⁾, Ausb. 23%, *exo*: *endo* = 36:64. Die Isomeren wurden durch präp. GC (3-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb P, 130 °C, 150 ml He/min) getrennt und über eine 2-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 120 °C, 125 ml He/min weiter gereinigt (97%).

exo-9-Methoxybicyclo[6.1.0]non-2-en (30): IR (Film): 2990, 2920, 2850, 2810, 1650, 1450, 1425, 1215, 1135, 775, 675 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 5.8–5.4 m (1H), 5.32 d (br, *J* = 11 Hz, 1H), 3.21 s (OCH₃), 2.53 t (*J* = 2.5 Hz, 9-H); 2.3–0.7 m (10H).

endo-9-Methoxybicyclo[6.1.0]non-2-en: IR (Film): 3010, 2980, 2915, 2850, 2820, 1650, 1450, 1410, 1235, 1110, 1060, 1040, 765, 670, 650 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.0–5.5 m (1H), 5.23 d (br, *J* = 11 Hz, 1H), 3.32 s (OCH₃), 3.02 t (*J* = 6.5 Hz, 9-H), 2.7–0.4 m (10H).

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 *exo*: Gef. C 78.86 H 10.63
endo: Gef. C 78.87 H 10.50

syn-9-Methoxybicyclo[4.2.1]non-7-en (35): Zu 0.1 g (0.7 mmol) Bicyclo[4.2.1]non-7-en-*syn*-9-ol¹⁴⁾ in 0.2 ml Ether gab man 0.1 g Natriumhydrid (80proz. in Paraffinöl) und anschließend 5 ml Methyljodid. Nach 3 d Erhitzen unter Rückfluß goß man in wenig Eiswasser und schüttelte viermal mit Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen auf 1 ml eingeeengt. Durch präp. GC (1.5-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb P, 130 °C, 150 ml He/min) isolierte man 63 mg (57%) **35**. – IR (Film): 3055, 2980, 2910, 2860, 2830, 1450, 1380, 1150, 1120, 1025, 860, 750, 715 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 5.6 m (2H), 3.85 t (*J* = 7 Hz, 9-H), 3.32 s (OCH₃), 2.9–2.6 m (2H), 1.8–1.2 m (8H).

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.87 H 10.55

endo-9-Brombicyclo[6.1.0]non-2-en (38): Zu 14 g (50 mmol) 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]non-2-en (**43**)¹⁵⁾ in 50 ml Eisessig gab man bei 55 °C unter kräftigem Rühren innerhalb von 1.5 h portionsweise 6.54 g (0.1 mol) Zinkpulver. Nach 5 h wurde abgekühlt, abgesaugt und der Feststoff gründlich mit Ether gewaschen. Filtrat und Etherlösungen wurden vereinigt und mit verd. Natronlauge neutralisiert. Man schüttelte mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte den Ether ab. Kurzwegdestillation des Rückstandes i. Vak. ergab 10 g eines Gemischs aus 28% Bicyclo[6.1.0]non-2-en, 4.5% *exo*-9-Brombicyclo[6.1.0]non-2-en und 67.5% *endo*-9-Brombicyclo[6.1.0]non-2-en (**38**), aus dem **38** durch präp. GC (1-m-Säule, 15% Fluorsiliconöl QF 1 auf Chromosorb P, 125 °C, 150 ml He/min) abgetrennt wurde. – IR (Film): 3020, 2980, 2925, 2860, 1650, 1460, 1450, 1430, 1250, 790, 770, 675, 660 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.0–5.5 m (1H), 5.23 d (*J* = 12 Hz, 1H), 3.25 t (*J* = 7.5 Hz, 9-H), 2.7–0.7 m (10H).

Methanolyse von 38: 0.40 g (2 mmol) **38**, 4 ml trockenes Methanol, 1.3 g Calciumcarbonat und 1.8 g Silberperchlorat (AgClO₄ · H₂O) wurden 40 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit 10 ml Ether filtrierte man über eine Schicht (1.5 × 3 cm) von Kieselgel 60 und wusch zweimal mit je 15 ml Ether nach. Die vereinigten Etherlösungen wurden mit 10proz. Ammoniak, gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und

eingeeengt. **39** und **40** lagen im Verhältnis 42: 58 vor und wurden durch präp. GC (2-m-Säule, 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 140°C, 200 ml He/min) isoliert.

(1*Z*,3*Z*)-5-Methoxy-1,3-cyclononadien (**39**): IR (Film): 3050, 3000, 2925, 2860, 2820, 1460, 1100, 780, 750 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ 6.06 d (br, *J* = 12 Hz, 1H), 5.94 d (br, *J* = 12 Hz, 1H), 5.69 ddd (*J* = 12, 9 und 7.5 Hz, 1H), 5.52 dd (*J* = 11 und 9 Hz, 1H), 3.86 m (1H), 3.23 s (OCH₃), 2.1 m (2H), 1.9–1.2 m (6H).

(1*Z*,4*Z*)-3-Methoxy-1,4-cyclononadien (**40**): IR (Film): 3020, 2940, 2880, 2820, 1650, 1475, 1450, 1200, 1115, 1095, 980, 830, 760, 720 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ 5.54 ddd (*J* = 11, 10.3 und 6.8 Hz, 2H), 5.43 dd (*J* = 11 und 7.1 Hz, 2H), 5.14 t (*J* = 7.1 Hz, 1H), 3.31 s (OCH₃), 2.65–2.45 m (2H), 2.0–1.8 m (2H), 1.8–1.65 m (2H), 1.55–1.35 m (2H).

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 79.31 H 10.58

40 wurde auch durch Erhitzen (Glasampulle, 200°C, 72 h) von 0.5 g 9-Methoxybicyclo[6.1.0]-non-2-en (*exo/endo*-Gemisch) in 1 g Cyclooctan in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Basenkatalysierte Isomerisierungen von 40: 20 mg **40** wurden mit 0.5 ml 2 M Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid 48 h bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser und Pentanextraktion lag vorwiegend (80%) ein Umlagerungsprodukt vor, das durch präp. GC (wie oben) abgetrennt und durch seine Spektren als (1*Z*,3*Z*)-1-Methoxy-1,3-cyclononadien identifiziert wurde. – IR (Film): 3000, 2930, 2860, 1730, 1650, 1460, 1215, 1170, 1160 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ 5.92 d (*J* = 10.2 Hz, 1H), 5.65 dt (*J* = 10.2 und 7.8 Hz, 1H), 4.80 s (br, 1H, 3.58 s (OCH₃), 2.2 m (4H), 1.5 m (6H).

Belichtung von 39: 10 mg **39** in 3 ml *n*-Pentan wurden in einem Quarzgefäß unter Wasserkühlung 72 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt. Neben viel Ausgangsmaterial lagen ca. 10% neue Produkte vor; nach GC-Vergleich 2.4% **40**, 2.2% X, 1% (1*Z*,3*Z*)-1-Methoxy-1,3-cyclononadien und 5% **23**. Die Bildung von **23** zeigt, daß neben Doppelbindungsverschiebung auch *cis,trans*-Isomerisierung erfolgt ist.

- 1) 36. Mitteil.: W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H.-J. Wroblowsky, B. Zang und V. Zellmer, Chem. Ber. **114**, 1793 (1981).
- 2) W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1857 (1978).
- 3) W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1873 (1978).
- 4) W. Kirmse und F. Scheidt, Chem. Ber. **103**, 3711 (1970).
- 5) W. Kirmse und U. Richarz, Chem. Ber. **111**, 1883 (1978).
- 6) A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petiniot und P. Teyssié, J. Org. Chem. **45**, 695 (1980).
- 7) C. B. Reese und A. Shaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 2422.
- 8) A. C. Cope und B. A. Pawson, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3649 (1965).
- 9) P. D. Gardner und M. Narayana, J. Org. Chem. **26**, 3518 (1961); L. Skattebøl und S. Solomon, Org. Synth. V, 306 (1973).
- 10) W. Kirmse, K. Loosen und H.-D. Sluma, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5935 (1981).
- 11) H. R. Ward und E. Karafiath, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7475 (1969).
- 12) W. G. Dauben und M. S. Kellogg, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4456 (1980).
- 13) D. E. Minter, G. J. Fonken und F. T. Cook, Tetrahedron Lett. **1979**, 711.
- 14) E. Stamm, H. R. Leu und R. Keese, Helv. Chim. Acta **62**, 2174 (1979).
- 15) C. G. Cardenas, B. A. Shoulders und P. D. Gardner, J. Org. Chem. **32**, 1220 (1967).
- 16) U. Schöllkopf und J. Paust, Chem. Ber. **98**, 2221 (1965).
- 17) M. Jones jr., S. D. Reich und L. T. Scott, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3118 (1970).
- 18) M. S. Baird und C. B. Reese, J. Chem. Soc. C **1969**, 1803.
- 19) D. S. Glass, R. S. Boikess und S. Winstein, Tetrahedron Lett. **1966**, 999.

[439/81]