

Reaktionen von *trans*-Cycloocten und von 7-Methoxy-1,3-dioxa-5(*E*)-cycloocten mit Allenen und mit Chlorsulfonylisocyanat. Bildung der ersten *trans*-annulierten Methylenecyclobutane. Reaktion von Allen als En-Komponente

Heiner Jendralla*,*) und Kurt Laumen

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 2. September 1982

trans-Cycloocten (**1**) geht [2 + 2]-Cycloadditionen mit Allen und mit 1,1-Dimethylallen im Temperaturbereich von 120–150°C, mit Methoxyallen bei 90–110°C ein. Das gespanntere 7-Methoxy-1,3-dioxa-5(*E*)-cycloocten (**17**) reagiert bereits bei um 50°C niedrigerer Temperatur, auch dann noch unter umfangreicher Dimerisierung von **17** als Konkurrenzreaktion. Alle Cycloaddukte sind *trans*-verknüpft. Die höher substituierte Doppelbindung unsymmetrischer Allene reagiert bevorzugt. Neben der [2 + 2]-Cycloaddition wirkt Allen, nicht aber 1,1-Dimethylallen, als En-Komponente gegenüber den enophilen *trans*-Cycloolefinen **1** und **17**. Bei den Umsetzungen des unsymmetrischen Olefins **17** ist die exocyclische Doppelbindung der [2 + 2]-Cycloaddukte bevorzugt der Methoxygruppe abgewandt. Die Umsetzung von *trans*-Cycloocten mit 1,2-Cyclononadien bei 90–100°C liefert 1:2- und 2:2-Cycloaddukte (**64**, **65**). Chlorsulfonylisocyanat reagiert mit *trans*-Cycloocten bei 0°C unter Cycloaddition an der C=N-Doppelbindung (→ **46**).

Reactions of *trans*-Cyclooctene and of 7-Methoxy-1,3-dioxa-5(*E*)-cyclooctene with Allenes and with Chlorosulfonyl Isocyanate.

Synthesis of the First *trans*-Annulated Methylenecyclobutanes.

Reaction of Allene as an Ene-Component

trans-cyclooctene (**1**) exhibits [2 + 2]-cycloadditions with allene and with 1,1-dimethylallene in the temperature range 120–150°C, with methoxyallene at 90–100°C. The more strained 7-methoxy-1,3-dioxa-5(*E*)-cyclooctene (**17**) reacts at as much as 50°C lower temperature, even then suffering concurrently extensive dimerization. All the cycloadducts obtained are *trans*-annulated. Unsymmetrical allenes react preferentially at the more highly substituted double bond. Confronted with the enophilic *trans*-olefins **1** and **17**, allene, but not 1,1-dimethylallene, behave as an enecomponent, besides the [2 + 2]-cycloaddition. In the cycloadducts of the unsymmetrical *trans*-olefine **17** the exocyclic double bond is mainly turned away from the methoxy group. The reaction of *trans*-cyclooctene with 1,2-cyclononadiene at 90–100°C produces 1:2- and 2:2-cycloadducts (**64**, **65**). At 0°C chlorosulfonyl isocyanate cycloadds to *trans*-cyclooctene utilizing its C=N bond (→ **46**).

Allene gehen [2 + 2]-Cycloadditionen mit einer Reihe elektronenarmer Mehrfachbindungen¹⁾ ein, mit konjugierten Dienen und phenylkonjugierten Alkenen¹⁾ sowie mit Dehydrobenzol²⁾. Die meisten dieser Reaktionen erfordern Temperaturen um 200°C¹⁾ und werden deshalb von Di- und

*) Neue Adresse: Department of Chemistry, mail box 28, Ohio State University, Columbus, Ohio 43210, U. S. A.

Oligomerisierungen der Allen-Komponente überlagert, die für Allen ab 140 °C³), für 1,1-Dimethylallen bei 140 – 150 °C⁴), für 1,2-Cyclononadien bei 125 °C⁵) erfolgen.

Trotz der langjährigen Bearbeitung dieses Gebiets ist der Mechanismus der [2 + 2]-Cycloaddition von Allenen nach wie vor umstritten. Während die PMO-Theorie 2. Ordnung (Berechnung von Wechselwirkungsenergien im Übergangszustand) und einige Chemo- und Regioselektivitäten auf einen [$\pi 2_s + (\pi 2_s + \pi 2_s)$]-Synchronmechanismus hindeuten^{1b,6}), konnte ein zweistufiger Prozeß über ein intermediäres Diradikal dadurch wahrscheinlich gemacht werden, daß die unabhängige thermische oder photochemische Erzeugung dieser Zwischenstufe die gleiche Produktzusammensetzung lieferte, wie die Allen-Reaktion^{4b}). Deuterium-Isotopen-Effekte weisen auf einen nichtkonzertierten Ablauf der [2 + 2]-Cycloaddition hin⁷), während die annähernd 100proz. Stereoselektivität bei der Dimerisierung von optisch aktivem 1,2-Cyclononadien^{5b}) und bei der Cycloaddition von 1,1-Dimethylallen mit Dimethylfumarat oder Dimethylmaleat⁸) am besten mit einem [$\pi 2_s + \pi 2_a$]-Prozeß⁹) vereinbar ist.

Anscheinend wurde bisher nur ein Beispiel für die [2 + 2]-Cycloaddition eines *elektronenreichen* Olefins mit einem Allen beschrieben¹): 1-Morpholino-1-cyclohexen addierte das elektronenarme Cyanallen bei 25 – 100 °C¹⁰).

Cycloadditionen mit unsubstituierten Olefinen sind unbekannt¹).

Die Deformation (twist und out-of-plane-bending)¹¹) der Doppelbindung in *trans*-Cycloocten (1) bewirkt eine drastische Steigerung der Reaktivität, mit deren Hilfe Cycloadditionen realisiert wurden, die bei „normalen“ Olefinen nicht ablaufen¹²). 7-Methoxy-1,3-dioxa-5(*E*)-cycloocten (17)¹³), in dem gegenüber *trans*-Cycloocten vier Bindungen der überbrückenden Alkylkette verkürzt sind, erwies sich kürzlich als noch reaktiver in [4 + 2]-, [3 + 2]- und [2 + 2]-Cycloadditionen¹⁴).

Die vorliegende Arbeit berichtet über Cycloadditionen dieser gespannten Olefine mit einer Reihe von Allenen und mit Chlorsulfonylisocyanat.

[2 + 2]-Cycloadditionen von Allen, 1,1-Dimethylallen und Methoxyallen mit *trans*-Cycloolefinen 1 und 17

Die Umsetzungen erfolgten in desaktivierten, entgasten und im Hochvakuum abgeschmolzenen Glasampullen unter Zusatz einer Spur Hydrochinon (Tab. 1). Parallel zur Cycloaddition mit den Allenen erleiden die *trans*-Cycloolefine 1 und 17 Dimerisierung und Polymerisierung sowie *trans* → *cis*-Isomerisierung. Aufgrund der höheren Ringspannung¹⁴) sind diese Konkurrenzreaktionen bei 17 stärker ausgeprägt als bei 1, trotz der um ca. 50 °C niedrigeren Reaktionstemperaturen.

Leitch berichtete kürzlich ausführlich über die Dimerisierung des *trans*-Cyclooctens¹⁵). Entsprechend seinen Angaben findet dieser Prozeß oberhalb 100 °C statt¹⁵). In der vorliegenden Arbeit wurde bei der gaschromatographischen Analyse der Reaktionsprodukte auf eine Erfassung der Di- und Polymeren verzichtet. Der ungefähre Reaktionsanteil dieser Prozesse ergibt sich aus der Differenz der Ausbeute-Summe zu 100% (Tab. 1).

Analysiert man die Ansätze mit 17 (Tab. 1, Zeile 18 – 25) auf einer Glaskapillarsäule temperaturprogrammiert bis 200 °C, so findet man neben unumgesetztem *trans*-Olefin 17, dem *cis*-Olefin 27 und den Cycloaddukten mindestens sechs weitere Produkte wesentlich höherer, einander sehr ähnlicher Retentionszeit. Die beiden wichtigsten dieser Produkte (J und K) konnten durch mehrfache präparative Gaschromatographie in reiner Form gewonnen werden. Sie weisen sich durch ihre Massen- und ¹H-NMR-Spektren (exp. Teil) als Dimere von 17 aus, ohne daß genauere Angaben über die Art der Verknüpfung, insbesondere die Stereochemie, gemacht werden können.

Tab. 1. Cycloadditionen von Allen (2), 1,1-Dimethylallen (9) und Methoxyallen (12) mit *trans*-Cycloocten (1) und mit (5*RRS*, 7*RS*)-7-Methoxy-1,3-dioxo-5(*E*)-cycloocten (17)

Zeile	Olefin	Allen	Allen/ Olefin	Ampulle	Temp. (°C)	Dauer (d)	Zusammensetzung der Addukte (% rel.)	Addukte	Ausbeute (%) ^{a)}		Summe	Olefin <i>trans/cis</i>	
									<i>trans</i>	<i>cis</i>			
1	1	2	b)	c)	120	4.5	3	4	18	32	1	51	43
2			b)	c)	130	4.5	89	11	31	21	2	54	15
3			b)	d)	130	4.5	88	12	25	36	1	62	65
4			b)	c)	150	4.5	90	10	15	1	9	25	0.07
5			b)	d)	150	4.5	91	9	68	1	1	70	0.86
6	1	9	1.7	c)	120	4	10	11	8	41	4	53	11
7			1.5	c)	120	4	62	38	10	44	4	58	10
8			2.1	c)	130	4	63	37	13	24	3	40	7-8
9			1.2	c)	130	4	67	33	14	33	4	51	9
10			1.2	c)	140	4	67	33	18	18	3	39	6
11	1	12	2.0	c)	90	3	13	14	15	16	3	62	9
12			1.1	c)	90	3	42	43	10	5	29	45	32
13			2.5	c)	100	3	42	43	10	5	22	41	13
14			1.1	c)	100	3	44	45	8	4	28	72	36
15			1.1	c)	100	7	42	42	11	5	27	58	16
16			1.1	c)	110	3	41	41	12	6	26	42	11
17			1.1	d)	130	4.5	32	37	21	10	33	78	69

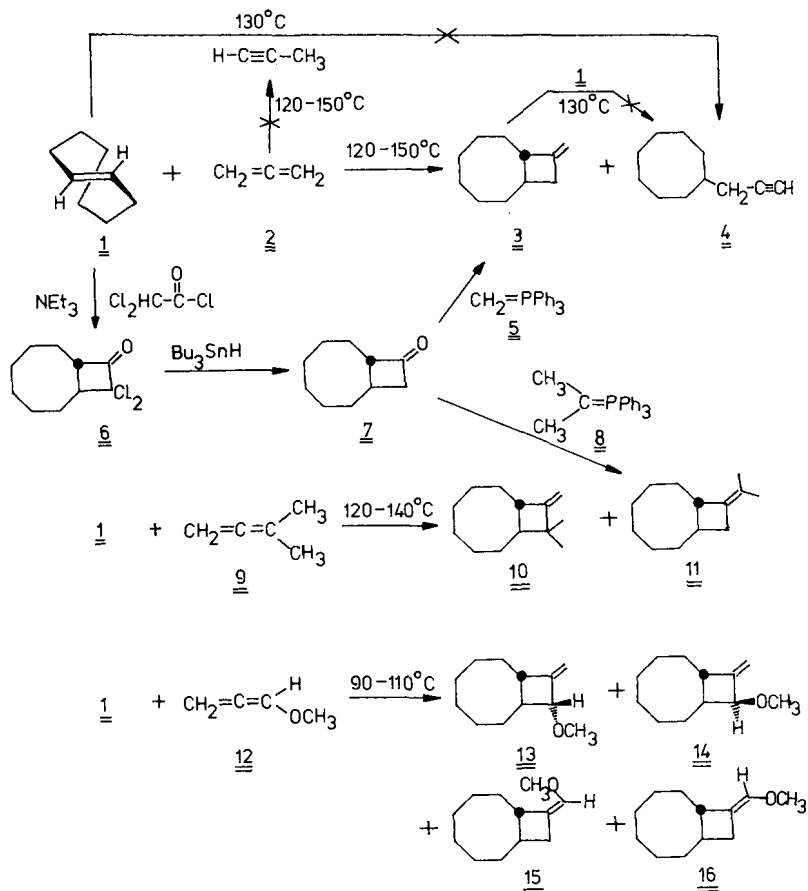
Tab. 1 (Fortsetzung)

Zeile	Olefin	Allen	Allen/ Olefin	Ampulle	Temp. (°C)	Dauer (d)	Zusammensetzung der Addukte (% rel.)	Addukte	Ausbeute (%) ^{a)} Olefin <i>trans</i>	Olefin <i>cis</i>	Summe	Olefin <i>trans/cis</i>
18	17	2	b)	c)	70	3	18 ^{b)}	19 20	11 ^{e)}	8	44	
19			b)	c)	70	5		14 33	0	9	34	
20			b)	c)	80	3		14 34	9 ^{e)}	10	42	
21			b)	c)	90	3		12 36	0	14	31	
22	17	9	1.2	c)	60	3	21 22	23 24	67 ^{e)}	5	81	
23			1.2	c)	80	3		24 8	19 ^{e)}	7	67	
24			1.2	c)	100	3		27 8	0	12	77	
25			2.0	c/f)	100	19 h		25 8	12 ^{e)}	8	80	

a) Absolutausbeuten bestimmt mit der Methode des internen Standards, bezogen auf *eingesetztes trans*-Cycloolefin **1** bzw. **17**. Die Ausbeuten sind nur bei Verwendung konditionierter Ampullen (Zeilen 3,5,17) befriedigend reproduzierbar. – b) Das einkondensierte Allen lag in großem, molaren Überschub vor. – c) Umsetzung in desaktivierten Ampullen. – d) Umsetzung in desaktivierten *und* konditionierten Ampullen. – e) **17** wird unter den AGC-Bedingungen nicht vollständig erfaßt und konnte deshalb nur ungenau bestimmt werden. – f) In Benzol unter Zusatz von Natriumcarbonat. – g) Enthält < 5% einer Verunreinigung sehr ähnlicher Retentionszeit, vermutlich **25**.

Schema 1. Cycloadditionen von Allen (2), 1,1-Dimethylallen (9) und Methoxyallen (12) mit *trans*-Cycloocten (1) und mit (5*R*S,7*R*S)-7-Methoxy-1,3-dioxa-5(*E*)-cycloocten (17). Unabhängige Synthese der Cycloaddukte 3 und 11; Kontrollreaktionen.

Bei den *E_n*-Produkten 19 und 20 könnte es sich sowohl um *cis/trans*-Isomere, als auch um Stellungsisomere (Propinyl-Substituent am β- oder γ-Kohlenstoff, bezogen auf die Methoxy-Gruppe) handeln

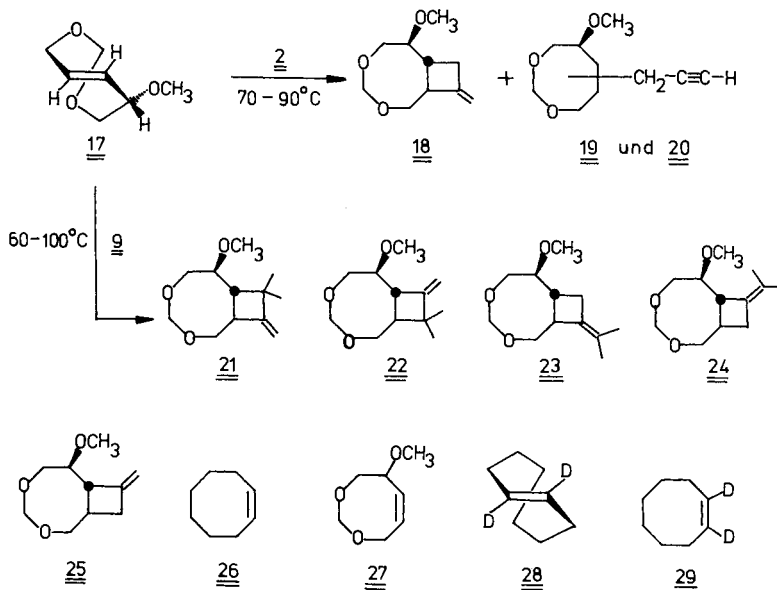


Vergleicht man zunächst die Umsetzungen in ausschließlich desaktivierten Ampullen (Tab. 1, außer den Zeilen 3, 5, 17) miteinander, so stellt man unter sonst gleichen Bedingungen folgende Trends fest:

a) Die relative prozentuale Zusammensetzung der Cycloaddukte hängt nicht von der Temperatur, der Thermolysedauer (vgl. Zeilen 14/15, 18/19, 24/25) oder dem Zusatz eines inerten Lösungsmittels (Zeilen 24/25) ab. Wahrscheinlich entspricht die beobachtete Zusammensetzung der Cycloaddukte weitgehend einer kinetischen Kontrolle.

b) Die *trans* → *cis*-Isomerisierung ist bei *trans*-Cycloocten im Temperaturbereich 90–140°C gering, beim Dioxa-*trans*-cycloocten 17 schon bei 60–100°C deutlich höher (Zeilen 18–25) und mit steigender Temperatur (Zeilen 18–21, 22–24) und steigender Thermolysedauer (Zeilen 24/25) zunehmend.

Schema 1 (Fortsetzung)



c) Die Absolutausbeute von Cycloaddukten und unumgesetztem *trans*-Cycloolefin 1 bzw. 17 und damit natürlich auch die Ausbeutesumme scheinen in komplexer, unsystematischer Weise von der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer und dem Allen-Überschuß abzuhängen.

Offensichtlich findet selbst in deaktivierten Ampullen unter den Reaktionsbedingungen noch ein katalysierter, schlecht reproduzierbarer Verbrauch von *trans*-Cycloocten zu schwerflüchtigen Produkten statt.

Die jüngsten Ergebnisse von *Leitich*¹⁵⁾ und *Baldwin* et al.¹⁶⁾, die bei Durchführung der vorliegenden Arbeit noch nicht bekannt waren, bestätigen diese Vermutung.

Danach ist die Dimerisierung des *trans*-Cyclooctens ein thermischer, unkatalysierter Prozeß¹⁵⁾, aber von der Bildung variierender Mengen Polymerer begleitet, deren Anteil nur dann bei wenigen Prozent gehalten werden konnte, wenn 1,4-Diaminobenzol/Triethylamin als Stabilisatoren zugesetzt wurden^{15)*}.

Die *trans* → *cis*-Isomerisierung von 1,2-Dideuterio-*trans*-cycloocten (28) in deaktivierten, nichtkonditionierten Ampullen ergab *cis*-Cycloocten mit weitgehendem Deuterium-Scrambling¹⁶⁾. Vorherige Konditionierung der verwendeten Ampulle (mittels Thermolyse von *cis*-Cycloocten (26) bei hoher Temperatur und anschließendem Entfernen von 26 im Vakuum) führte jedoch unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu 1,2-Dideuterio-*cis*-cycloocten mit vernachlässigbarem Scrambling¹⁶⁾. Diese Ergebnisse¹⁶⁾ deuten darauf hin, daß die desaktivierte, aber unkonditionierte Glaswand mit *trans*-Cycloocten ein Startradikal erzeugt. Einwirkung dieses Startradikals auf 1,2-Dideuterio-*cis*-cycloocten verursacht inter- und intramolekulares Deuterium-Scrambling,

*) Ein Zusatz von Hexamethyldisilazan bei der Cycloaddition von 1 mit 12 bei 100°C führte zu einem viskosen, gelben Öl, in dem die Cycloaddukte 13–16 nur in geringer Ausbeute enthalten waren.

Einwirkung auf *trans*-Cycloocten bewirkt vermutlich Polymerisierung und *trans* → *cis*-Isomerisierung und ist deshalb nicht mit Deuterium-Scrambling im *trans*-Olefin verbunden¹⁶.

Diese Beobachtungen veranlaßten uns, drei Cycloadditions-Ansätze nach vorheriger Konditionierung der Ampullen zu wiederholen.

Bei der Umsetzung von *trans*-Cycloocten (**1**) mit Allen (**2**) bewirkt die Konditionierung keine nennenswerte Veränderung der Adduktzusammensetzung, aber eine drastische Verringerung der *trans* → *cis*-Isomerisierung (das *trans/cis*-Verhältnis steigt bei 130°C von 15 auf 65, bei 150°C von 0.07 auf 0.86) und eine deutliche Erhöhung der Ausbeute-Summe, vermutlich wegen der Zurückdrängung der Polymerisation (Tab. 1, Zeilen 3 und 5). Bei 150°C bewirkt die Konditionierung durch die Verminderung der Konkurrenzreaktionen des *trans*-Cyclooctens, daß die Ausbeute der Addukte **3** und **4** von 15 auf 68% ansteigt (Zeilen 4/5). Bei 130°C nimmt die Addukt-Ausbeute hingegen von 31 auf 25% ab, unter gleichzeitiger Zunahme des unumgesetzten *trans*-Cyclooctens von 21 auf 36% (Zeilen 2/3). Möglicherweise verringert die Konditionierung also auch die Geschwindigkeit der Cycloaddition von *trans*-Cycloocten mit Allen. Bei der Umsetzung mit Methoxyallen (**12**) (Zeile 17) sind die Auswirkungen der Konditionierung auf die Ausbeuten entsprechend. Man beobachtet die höchste Addukt-Ausbeute und trotz der höchsten Reaktionstemperatur die größte Ausbeute an unumgesetztem *trans*-Cycloocten und das höchste *trans/cis*-Verhältnis. In diesem Fall bewirkt die Konditionierung (oder die erhöhte Reaktionstemperatur) aber auch eine Veränderung der Zusammensetzung der Addukte. Auf Kosten der Methoxycyclobutane **13** und **14** verdoppeln die Enolether **15** und **16** ihren Anteil nahezu.

Die Verwendung konditionierter Ampullen ist wegen höherer Reproduzierbarkeit und besserer Addukt-Ausbeuten vorzuziehen.

Erwähnenswert ist, daß bei den Umsetzungen mit Allen (**2**) bei 150°C in konditionierten Ampullen (Zeile 5) keine Dimeren oder Oligomeren von **2** beobachtet wurden. Diese Produkte traten aber unter gleichen Reaktionsbedingungen in desaktivierten Ampullen (Zeile 4) auf. Die Reaktion erfordert also unter den in der Literatur beschriebenen, milden Bedingungen^{3d}) ebenfalls einen Start oder eine Katalyse durch die Glaswand.

Stereochemie der Ringverknüpfung

Die in Schema 1 und Tab. 1 angegebenen Cycloaddukte weisen eine *trans*-Anellierung von Acht- und Vierring auf.

Zur Festlegung dieser Verknüpfung dienten drei Kriterien:

a) Die Stereochemie der Cycloaddukte **3** und **11** wurde durch unabhängige Synthese unter Durchlaufen der stereochemisch definierten, in der Literatur beschriebenen Verbindung **6**¹⁷) bestimmt: Die Entchlorierung von **6** mit Tributylzinnhydrid ergab das Keton **7**¹⁷), das mit Methylentriphenylphosphoran (**5**) zu **3** bzw. mit Isopropylidentriphenylphosphoran (**8**) zu **11** umgesetzt wurde. Die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen stimmten in der gaschromatographischen Retention und sämtlichen Spektren mit den Cycloadditionsprodukten überein.

b) Ghosez wies darauf hin, daß *cis*-Cycloocten und die aus Carben- oder Ketten-Additionen resultierenden Cycloaddukte mit *cis*-anelliertem Cyclopropan oder Cyclobutanon im Bereich der CH₂-Deformationsschwingungen (1440–1480 cm⁻¹) zwei

Hauptbanden zeigen, während *trans*-Cycloocten und die daraus entstehenden *trans*-anellierten Cyclopropane und Cyclobutanone nur *eine* haben^{17,18}). In Übereinstimmung mit dieser Regel fanden wir bei den beiden regioisomeren, *trans*-anellierten Diphenylketen-Addukten **30** und **31**¹⁴) und bei sämtlichen Cycloaddukten von Schema 1 und Tab. 1 nur eine Hauptbande im angegebenen Spektrenbereich. Die monocyclischen Alkine **4**, **19** und **20** wiesen demgegenüber ein komplexes Absorptionsmuster mit mindestens zwei Hauptbanden auf.

c) Die ¹H-NMR-Spektren der Cycloaddukte **6**, **10**, **13**, **18**, **21** und **23**, sowie von **30** – **32**¹⁴) wurden durch Anwendung hoher Meßfeldstärke, kombiniert mit der Doppelresonanztechnik, soweit vereinfacht, daß die Kopplungskonstanten $J_{1,8}$ zwischen den Brückenkopfprotonen ermittelt werden konnten. Man findet Kopplungen von 8 – 11 Hz.

In der Literatur sind zwar eine Reihe von Verbindungen mit *trans*-anelliertem Cyclobutan beschrieben. Selbst in den experimentellen Teilen dieser Arbeiten finden sich aber kaum Angaben über Kopplungskonstanten im Cyclobutan-Teil. Schema 2 enthält die Verbindungen, von denen entsprechende Daten bekannt sind. In **33**, die *trans*-Verknüpfung wurde durch Röntgenstrukturanalyse²⁰) gesichert, beträgt die Kopplungskonstante zwischen den Brückenköpfen 10.7 – 11 Hz¹⁹), in **34** beträgt J_{ab} 12 Hz¹⁵), in **35** 8 Hz²¹). Diese Werte stimmen sehr gut mit den Kopplungskonstanten unserer Cycloaddukte überein.

Problematisch ist der Vergleich mit den einzigen uns bekannten Daten eines *cis/trans*-Paares. Moore et al. erhielten die Verbindungen **36** und **37** durch Addition von *tert*-Butylcyanoketen an *cis*- bzw. *trans*-Cycloocten²²). Sie fanden 10 Hz in **36**, 6 Hz in **37**, in Übereinstimmung mit dem Grundkörper Cyclobutanon (**38**), bei dem die vicinale *cis*-Kopplung $J_{ab} = 10.0$ Hz, die *trans*-Kopplung $J_{ac} = 6.4$ Hz beträgt²³). Auch in einer Reihe substituierter monocyclischer oder *cis*-anellierter bicyclischer Cyclobutanone ist im Cyclobutanon-Teil J_{cis} durchweg größer als J_{trans} ^{23b}). Chuche et al. stellten an den Verbindungen **39** – **41** fest, daß sämtliche vicinalen Kopplungskonstanten des Cyclobutans stark davon abhängen, ob *cis*- oder *trans*-Anellierung vorliegt. Es gilt²⁴): für *cis*-Anellierung: ${}^3J_{cis}$ (8.7 Hz) > ${}^3J_{trans}$ (6.3 Hz); für *trans*-Anellierung: ${}^3J_{cis}$ (6.5 – 6.7 Hz) < ${}^3J_{trans}$ (10.5 – 11.5 Hz).

Entgegengesetzte Verhältnisse liegen bei β -Lactamen vor. Wir fanden bei den von uns synthetisierten Verbindungen (siehe unten) **46** und **47** $J_{1,8} = 3.0$ bzw. 2.1 Hz. Für die *cis*-anellierten β -Lactame **42**²⁵) und **43**²⁶) wurden 5²⁵) und 5.5 Hz²⁶) gefunden, für vier verschiedene *trans*- β -Lactame der Struktur **44**²⁶) (davon eines durch Röntgenstrukturanalyse gesichert) 2 – 3 Hz. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen monocyclischer β -Lactame **45**, bei denen die *cis*-Kopplung J_{ab} 5 – 6 Hz, die *trans*-Kopplung J_{ac} 2.2 – 2.8 Hz beträgt²⁷).

Die folgende Hypothese, die auf einer Interpretation der Röntgenstrukturen^{20,26}) von **33** und **44** basiert, könnte eine Erklärung für die genannten, anscheinend widersprüchlichen Daten liefern.

Offenbar haben *trans*-anellierte Cyclobutane eine starke Tendenz zur Einnahme einer gefalteten Konformation. In dieser sind die Brückenkopfprotonen annähernd antiperiplanar, und das Kopplungsverhalten entspricht den Regeln von Chuche²⁴) (siehe oben). Zwingt ein energetisch überlegener Faktor (z. B. die Ausbildung der vollen Amidresonanz in **44**) das Cyclobutan in eine planare Konformation, so nimmt der Diederwinkel zwischen den Brückenkopfprotonen ab und ihre Kopplungskonstante ist klein. Der Einbau eines sp^2 -Zentrums in ein Cyclobutan führt an Molekülmodellen zu einer zunehmenden Starrheit und einer planaren Konformation (**38** weist ein planares Gerüst ohne äquatorial-axial-Äquilibrierung der Protonen auf²³). Stellt die *trans*-Anellierung des Achtrings eine zusätzliche Triebkraft in Richtung auf eine gefaltete Konformation eines Cyclobutanons oder Methylencyclobutans dar, so werden die Kopplungskonstanten der Cycloaddukte aus Schema 1 und von **30** – **32** verständlich. Da *trans*-anellierte Cyclobutane und

bei die vicinale *cis*-Kopplung ab, die *trans*-Kopplung zu. 1-H und 8-H schließen in der Konformation **48** einen Winkel von ca. 170° ein, in Übereinstimmung mit den beobachteten großen Kopplungskonstanten von 8–11 Hz in den von uns erhaltenen Verbindungen.

Die Retention (d. h. *trans*-Anellierung) bei vermutlich konzertierten [4 + 2]- und [3 + 2]-Cycloadditionen an *trans*-Cyclooctene wurde mehrfach nachgewiesen^{12a,29)} oder postuliert^{12b,30)}. Auch die [2 + 2]-Cycloadditionen verschiedener Ketene^{17,22,31)} und Keteniminium-Salze¹⁸⁾ mit *trans*-Cycloocten erfolgen unter Retention der Olefin-Komponente. Selbst bei [2 + 2]-Cycloadditionen, die mit Sicherheit nicht-konzertiert über ein intermediäres Diradikal ablaufen, zeigte *trans*-Cycloocten stark überwiegende Retention. So ergab die Addition von 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen an *trans*-Cycloocten *trans*- und *cis*-Addukt im Verhältnis 99:1³²⁾. Die Addition an 1-Methyl-*trans*-cycloocten erfolgte regio- und stereospezifisch unter Erhaltung der *trans*-Konfiguration³³⁾. Die Addition von *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dichlor-1,2-difluorethylen an *trans*-Cycloocten (**1**) führte zu weitgehender Äquilibration im Perhaloolefin-Teil bei weitgehender Retention im *trans*-Cycloocten-Teil³²⁾. Dehydrobenzol reagierte mit *trans*-Cycloocten unter Bildung von *trans*- und *cis*-anelliertem Addukt im Verhältnis 3.5:1³⁴⁾.

Chemoselektivität

Die Olefine **1** und **17** reagieren mit den unsymmetrischen Allenen **9** und **12** eindeutig bevorzugt an der höher substituierten Doppelbindung (Tab. 1). Im Falle des 1,1-Dimethylallens (**9**) stimmen die Chemoselektivitäten der Olefine **1** und **17** im gesamten Temperaturbereich im Rahmen der experimentellen Streuung überein (66:34 ± 4%). Bei der Reaktion von **1** mit **12** ist die Selektivität noch höher. Bei 90–100°C wurde die methoxysubstituierte Doppelbindung im Verhältnis 86:14 (± 2%), bei 110°C noch mit 82:18, bei 130°C im Verhältnis 70:30 bevorzugt (Tab. 1).

Die beobachtete Chemoselektivität widerspricht allen bisher bekannten [2 + 2]-Cycloadditionen von Allenen. **9** reagierte mit Maleinsäureanhydrid³⁵⁾ und *N*-Phenylmaleinimid³⁶⁾ ausschließlich, mit Dimethylfumarat⁸⁾ zu 92% an der unsubstituierten Doppelbindung. 1,2-Pentadien lieferte die Cycloaddukte an der unsubstituierten und der monosubstituierten Doppelbindung mit 52 bzw. 25% Ausbeute³⁵⁾. Auch das eingangs erwähnte, elektronenreiche 1-Morpholinocyclohexen addierte Cyanallen an dessen unsubstituierter Doppelbindung¹⁰⁾. Dimerisierungen^{4,37)} und Co-Dimerisierungen³⁸⁾ von Allenen erfolgen ebenso bevorzugt an den weniger substituierten Doppelbindungen.

Nach den PMO-Rechnungen von *Pasto*^{1b)} bedingt ein [$\pi 2_s + (\pi 2_s + \pi 2_s)$]-Synchronmechanismus bei *jedem symmetrischen* Olefin einen bevorzugten Angriff der weniger substituierten Doppelbindung von 1,1-Dimethylallen (**9**). Ein bevorzugter Angriff der höher substituierten Doppelbindung von **9** wurde im Einklang mit diesen Rechnungen nur bei [4 + 2]-Cycloadditionen beobachtet^{6b)}.

Die Chemoselektivitäten von Tab. 1 sind hingegen gut mit einem Zweischnitt-Mechanismus über ein intermediäres Diradikal³⁹⁾ vereinbar. Die Stabilisierung von Radikalzentren durch Methyl-⁴⁰⁾ oder Methoxy-Substituenten⁴¹⁾ ist bekannt. Erwartungsgemäß bewirkt der Substituent mit der größeren α -Radikalstabilisierungsenergie⁴²⁾ (OCH₃) die höhere Selektivität des Primärschritts (höhere Chemoselektivität) sowie die

längere Lebensdauer des Diradikals vor dem Kollaps. Das Verhältnis von interner Rotation und Kollaps wächst prinzipiell mit steigender Temperatur. Bei längerer Lebensdauer des Diradikals (OCH_3) wird der Temperatureffekt beobachtbar.

Regioselektivitäten

a) Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung

Im Falle des unsymmetrischen *trans*-Cycloolefins **17** kann die exocyclische Doppelbindung von Allen-Addukten prinzipiell zur Methoxygruppe hingerrichtet (*syn*), oder von ihr weggerichtet (*anti*) sein. Man beobachtet eine deutliche Bevorzugung der *anti*-Konfiguration (Schema 1, Tab. 1).

Die Kapillar-Gaschromatogramme der Reaktionslösung aus der Cycloaddition von **17** mit Allen (**2**) zeigten beim Hauptprodukt **18** eine schwache Schulter mit geringfügig höherer Retentionszeit. Sollte es sich dabei um das Regioisomere **25** handeln, so liegt der Anteil von **25** an der Summe aller Addukte **18**–**20** auf jeden Fall unter 5%; die Regioselektivität **18**:**25** ist größer als 10.

Die Cycloaddukte mit Dimethylallen **9** wurden gaschromatographisch vollständig getrennt. Die Verhältnisse sind hier ähnlich. Das Regioisomere **22** hat nur einen Anteil von 5% an der Summe aller Addukte; die Regioselektivität **21**:**22** beträgt 12–13. Die Isomeren **23** und **24** bevorzugen ebenfalls die *anti*-Konfiguration; die Regioselektivität beträgt 3–3.5.

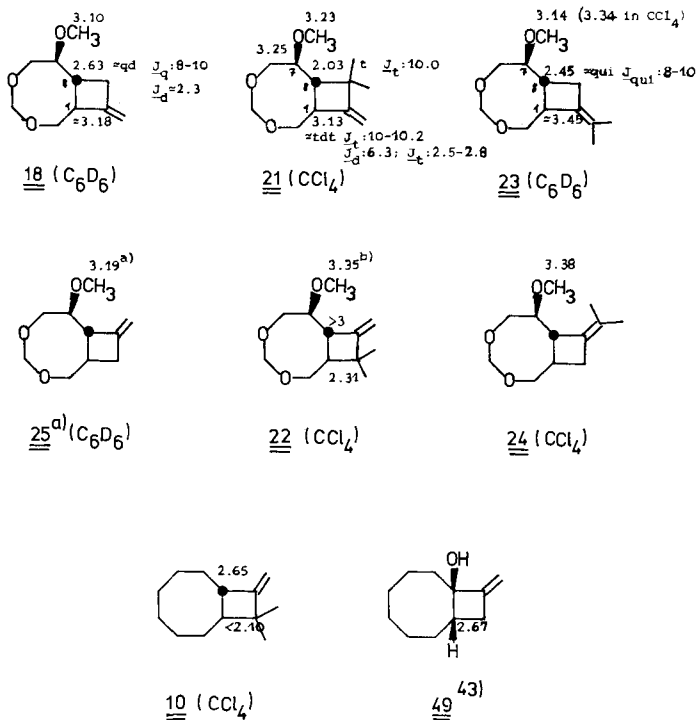
Die Zuordnung der Konfiguration konnte hier nur durch die Interpretation von ^1H -NMR-Daten erfolgen.

In Schema 3 wurden oben die *anti*-Verbindungen aufgeführt. Die entsprechenden *syn*-Isomeren wurden jeweils darunter angeordnet und die relevanten ^1H -NMR-Daten eingetragen. **10** und **49**⁴³⁾ sind zu Vergleichszwecken angegeben.

Die Methoxy-Singulets erscheinen bei den *anti*-Isomeren stets bei höherem Feld als im entsprechenden *syn*-Isomeren, da die Methoxy-Substituenten bei letzteren in den Anisotropiebereich der exocyclischen Doppelbindung gelangen.

Der Carbocyclus **10** lehrt, daß die exocyclische Doppelbindung das benachbarte Brückenkopfproton um mindestens 0.55 ppm entschirmt. In Methylencyclobutan sind die α -Protonen gegenüber den β -Protonen um 0.78 ppm entschirmt^{23b)}. Der induktive Effekt eines β -ständigen Sauerstoffatoms ergibt sich aus **49**⁴³⁾. Da in den Cycloaddukten von **17** beide Brückenkopf-Protonen auf jeden Fall einen β -Sauerstoff aufweisen, erwarten wir das Signal des Protons, das der Doppelbindung benachbart ist, bei ca. 3.2, das andere bei ca. 2.6 ppm. Nachdem man so den von der Doppelbindung entfernten Brückenkopf auffindig gemacht hat, kann man mittels der Multiplizität und der Kopplungskonstanten ermitteln, ob die Methoxygruppe benachbart ist oder nicht. Besonders gut bestätigt wurde diese Zuordnung bei **21**. Dort ist 8-H ein Triplett mit vicinalen *trans*-Kopplungen zu 1-H und 7-H von jeweils 10.0 Hz. Bei Doppelresonanz-Versuchen führte sowohl die Sättigung von 1-H als auch von 7-H jeweils zu einem Dublett. Auch bei **23** konnte durch Sättigung von 7-H das Signal von 8-H vereinfacht und damit die Konfigurations-Zuordnung erhärtet werden.

Schema 3. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Ermittlung der Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung in den Cycloaddukten von **17** mit **2** oder **9**. Chemische Verschiebungen gegen TMS in ppm auf der δ -Skala; Kopplungskonstanten J in Hz



a) Es wurde angenommen, daß es sich bei der genannten GC-Schulter an **18** um **25** handelt. Die chemische Verschiebung des Methoxy-Singulets wurde dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines mittels PGC gewonnenen Gemischs entnommen.

b) Chemische Verschiebung korrigiert auf internen Standard.

b) Konfiguration der Methoxy-Gruppe

Eine weitere Isomerie ist bei den Reaktionsprodukten von *trans*-Cycloocten (**1**) mit Methoxyallen (**12**) möglich. Die Methoxygruppe kann in den Cycloaddukten *syn* (**13**) oder *anti* (**14**) zum benachbarten Brückenkopfproton sein bzw. in den Enolethern *Z*-(**15**) oder *E*-Konfiguration (**16**) haben (Schema 1). Eine *syn/anti*-Selektivität ist nicht feststellbar (bzw. vernachlässigbar), die *Z/E*-Selektivität beträgt ca. 2 (Tab. 1).

Die vicinale Kopplungskonstante zwischen dem von der Methoxygruppe entschirmten α -Proton 9-H und dem Brückenkopf 8-H beträgt 6.0 Hz in **13**, 6.7 Hz in **14**. Der geringe Unterschied erlaubt keine Entscheidung über *cis*- oder *trans*-Anordnung dieser Protonen, die Absolutwerte entsprechen aber gut den Diederwinkeln in Konformation **48** (30 bzw. 150°, siehe oben). 1-H ist in **13** verglichen mit **14** um mindestens 0.6 ppm entschirmt. In der Konformation **48** ($\text{A} = \text{OCH}_3$) von **14** sind 1-H und die Methoxy-

gruppe nahezu koplunar in einer 1,3-diaxialen Konfiguration. Die Anisotropie der C–O-Bindung⁴⁴⁾ erklärt die Abschirmung von 1-H in **14**. Außerdem zeigt 9-H in **13**, wo es in Konformation **48** die axiale Position A einnimmt, Resonanz bei 0.31 ppm tieferem Feld gegenüber **14** (äquatoriale Position B). Gefaltete Cyclobutane entschirmen aufgrund ihrer Anisotropie axiale gegenüber äquatorialen Protonen⁴⁵⁾.

Bei **15** und **16** konnte aus den Spektren kein Zuordnungshinweis gewonnen werden. Wir haben dem Produkt mit der höheren Retentionszeit die *E*-Konfiguration zugeordnet, da die Methoxygruppe von **16** in Molekülmodellen leichter zugänglich erscheint als die von **15**. Diese Zuordnung ist sehr unsicher, spielt aber auch nur eine geringe Rolle.

Sterische Wechselwirkungen scheinen in den Isomerenpaaren **13/14** und **15/16** nicht sehr unterschiedlich zu sein und sollten auch in Zuordnungsversuche nicht einbezogen werden, da bei Cycloadditionen von Allenen häufig das sterisch gehindere Isomere, mit einem nach „innen“ gerichteten Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung, bevorzugt entsteht^{37,46)}.

Die Cycloaddition von Methoxyallen (**12**) mit dem Olefin **17** haben wir nicht untersucht, da hierbei theoretisch acht Isomere entstehen könnten, für deren Isolierung und Charakterisierung wir gegenwärtig nur geringe Chancen sehen.

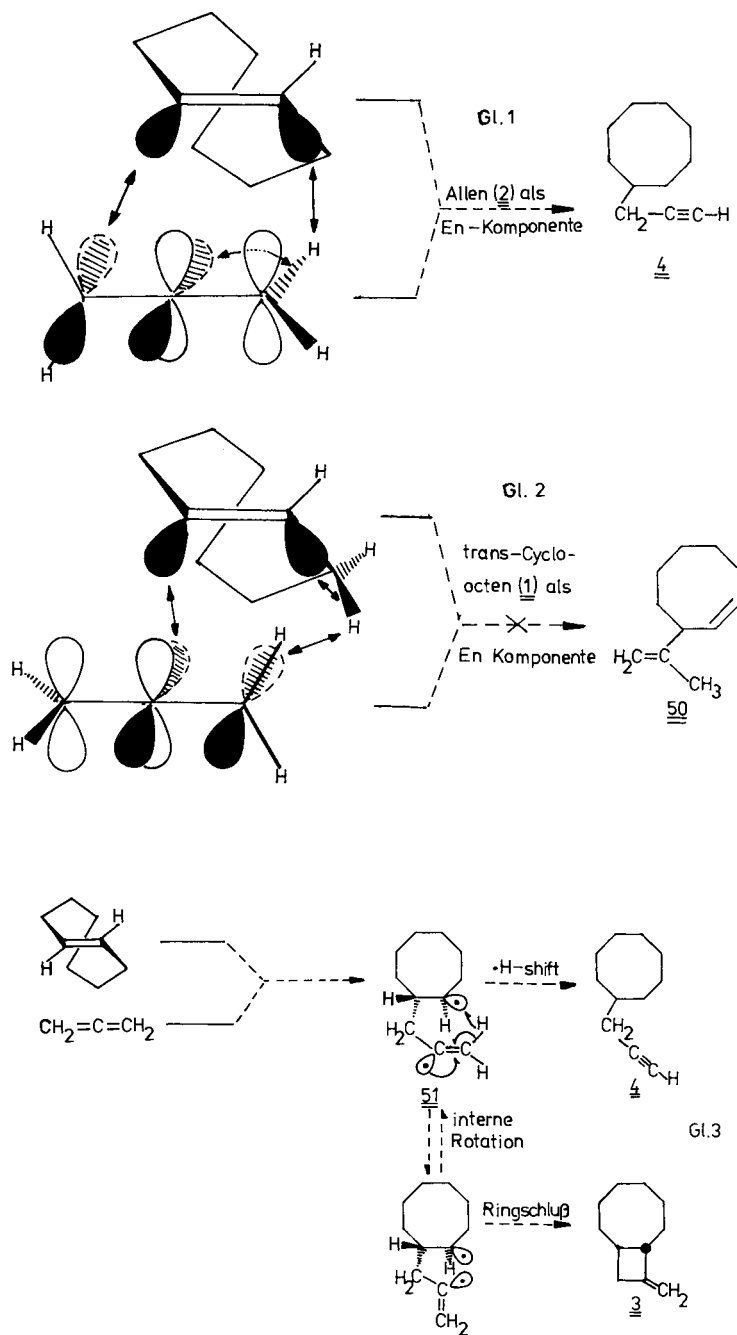
Zur mechanistischen Herkunft der Alkine **4**, **19** und **20**.

Allen als En-Komponente

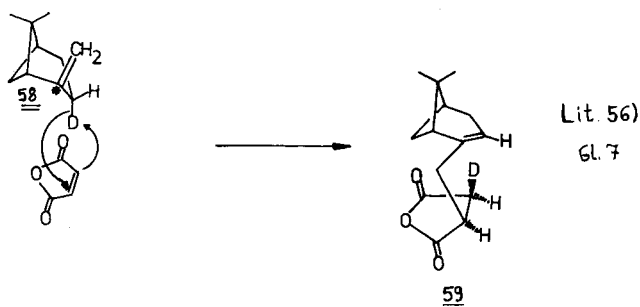
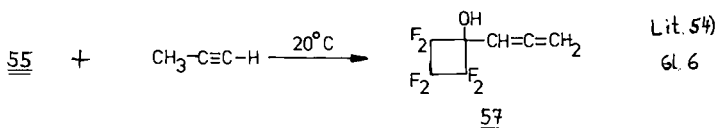
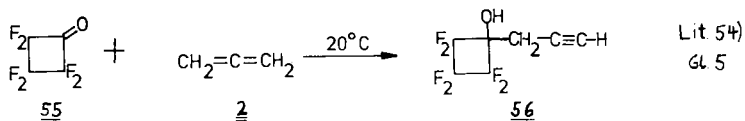
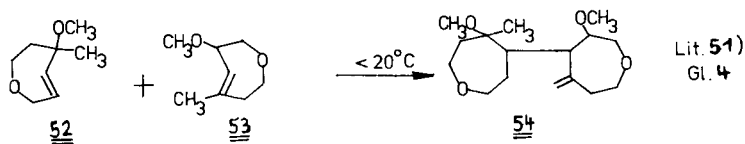
Zur Klärung der Herkunft des Nebenprodukts 3-Cyclooctyl-1-propin (**4**) bei der Reaktion von *trans*-Cycloocten (**1**) mit Allen (**2**) führten wir einige Kontrollreaktionen durch (Schema 1).

Cordes und *Günzler*⁴⁷⁾ beobachteten, daß sich an Aluminiumoxid- und Siliciumoxid-Kontakten im Temperaturbereich 100–370 °C ein katalysator- und temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Allen (**2**) und Propin einstellt. Unter Kapillar-GC-Bedingungen, die zu einer hinreichenden Trennung von Allen und Propin⁴⁸⁾ führten, konnten wir weder in den Reaktionsprodukten der Umsetzung von **1** mit **2**, noch bei der Thermolyse von reinem Allen (**2**) im interessierenden Temperaturbereich von 120 bis 150 °C Propin nachweisen. Bei der Reaktion von *trans*-Cycloocten (**1**) mit Propin (130 °C, 4.5 d) konnte kein Addukt **4** beobachtet werden. Auch die Thermolyse des Cycloaddukts **3** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten bei 130 °C führte nicht zur Bildung von **4**, so daß eine (von **1** induzierte) Methylencyclobutan → Butin-Ringöffnung auszuschießen ist. Es verbleiben zwei mechanistische Möglichkeiten (Schema 4): **4** könnte aus einer synchronen En-Reaktion⁴⁹⁾ von *trans*-Cycloocten (**1**) als Enophil mit Allen (**2**) als wasserstoffübertragender En-Komponente hervorgehen. (Gl. 1), aber auch aus dem Diradikal **51**, das sich bei der Addition des terminalen Allen-Kohlenstoffs an *trans*-Cycloocten bilden würde (Gl. 3).

Beim gespannten Methoxydioxa-*trans*-cycloocten **17** ist das Verhältnis der En-Reaktion zur [2 + 2]-Cycloaddition mit Allen (**2**) ca. fünfmal größer als bei *trans*-Cycloocten (**1**) (Tab. 1). Sowohl **1** als auch **17** verhielten sich gegenüber 1,1-Dimethylallen (**9**) nicht als Enophil.

Schema 4. En-Reaktionen von gespannten *trans*-Cycloolefinen und von Allenen


Schema 4 (Fortsetzung)



Gespannte *trans*-Cycloolefine gehören zu den reaktivsten aller bekannten Enophile und gehen En-Reaktionen schon unterhalb von 20°C ein^{50,51}). Haben sie einen Methylsubstituenten an der gespannten Doppelbindung, so sind sie auch sehr gute Ene⁵⁰⁻⁵²), während unsubstituierte *trans*-Cycloalkene offenbar nicht als En-Komponente fungieren können^{34,51,53}), da sich die allylische C-H-Bindung nicht lotrecht zur gespannten *trans*-Doppelbindung einstellen kann (siehe unten). Das wurde besonders bei der Dimerisierung der *trans*-Tetrahydrooxepin-Derivate **52** und **53** augenfällig, bei der **52** als Enophil, **53** als En-Komponente fungierte (Gl. 4)⁵¹). Insofern ist das Fehlen des anderen möglichen En-Addukts **50** (Gl. 2) bei der Umsetzung von **1** mit **2** nicht erstaunlich.

Allen ist eine schlechte En-Komponente. Mit den besten Enophilen finden aber Umsetzungen statt. So reagiert Perfluorocyclobutanon (**55**) mit Allen (**2**) zum Addukt **56** (Gl. 5)⁵⁴), allerdings unter gleichen Bedingungen auch mit Propin zum Addukt **57** (Gl. 6)⁵⁴); eine Reaktion, die bei *trans*-Cycloocten als Enophil ausbleibt (siehe oben).

Methyl-substituierte Allene scheinen gegenüber „normalen“ Enophilen wesentlich reaktivere Ene als der Grundkörper Allen zu sein⁵⁵), nicht jedoch gegenüber den *trans*-Cycloolefinen **1** und **17** (siehe oben).

Somit stellen sich folgende Fragen:

- Warum ist Allen normalerweise ein schlechtes En?
- Worauf beruht die besondere Reaktivität der *trans*-Cycloolefine **1** und **17** gegenüber Allen?
- Warum ist der Anteil der En-Reaktion bei **17** wesentlich höher als bei **1**?

Zu a): Die En-Reaktion erfordert normalerweise einen cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand mit einer lotrechten (perpendicular) Konformation der allylischen C–H-Bindung des Ens bezüglich der C=C-Doppelbindungsebene (Gl. 7)⁵⁶, die aber wahrscheinlich nur die Notwendigkeit einer angenäherten Parallelität (coaxialen Anordnung) der beteiligten p- und C–H- σ -Orbitale im En widerspiegelt^{49a,d}. In Allen (**2**) sind die beteiligten p- und σ -Orbitale koplanar fixiert (Gl. 1). Das verursacht eine optimale Wechselwirkung innerhalb der En-Komponente im Übergangszustand. Nachteilig ist die Linearität (sp-Konfiguration) von C-2 in Allen (**2**). Dadurch wird der Abstand zwischen dem p-Orbital an C-1 und dem Wasserstoffatom an C-3 wesentlich größer als in einer normalen En-Komponente (z. B. **58**) mit sp²-Konfiguration am nicht-terminalen olefinischen Kohlenstoffatom (* in **58**).

Zu b): Für diese Verhältnisse scheint das *trans*-Cycloocten der ideale Reaktionspartner zu sein. Das „out-of-plane-bending“¹¹) der Substituenten an der *trans*-Doppelbindung nach innen sollte bewirken, daß sich die nach außen gerichteten „Orbitallappen“ der Doppelbindung „spreizen“ (Gl. 1). Dadurch können die weiter voneinander entfernten Reaktionszentren in **2** gebunden werden.

Zu c): Die Verkürzung von vier Bindungen der überbrückenden Alkylkette in **17** muß eine Zunahme von „twist“ und „bending“ in der gespannten *trans*-Doppelbindung, verglichen mit **1**, bewirken^{13,14}). Während der zunehmende „twist“ eine Abnahme der π -Bindungsenergie bewirkt⁵⁷) und damit die Cycloaddition und die En-Reaktion gleichermaßen fördert (bei beiden Prozessen wird die gespannte Doppelbindung auf dem Weg zum Übergangszustand gelöst), fördert das zunehmende „bending“ die En-Reaktion. Auf die Beeinflussung der Aktivierungsenergie von Cycloadditionen durch den intramolekularen Abstand der Reaktionszentren wurde von *Sustmann* und *Sauer* hingewiesen⁵⁸).

Das Ausbleiben einer En-Reaktion zwischen den gespannten Olefinen **1** und **17** mit 1,1-Dimethylallen (**9**) und Methoxyallen (**12**) muß auf eine sterische Wechselwirkung der Allen-Substituenten mit dem *trans*-Olefin bei einer Annäherung entsprechend Gl. 1 zurückgeführt werden. Zahlreiche Beispiele für die „notorische Empfindlichkeit“ der En-Reaktion gegenüber sterischen Effekten wurden von *H. M. R. Hoffmann* in seinem Übersichtsartikel zusammengestellt^{49a}).

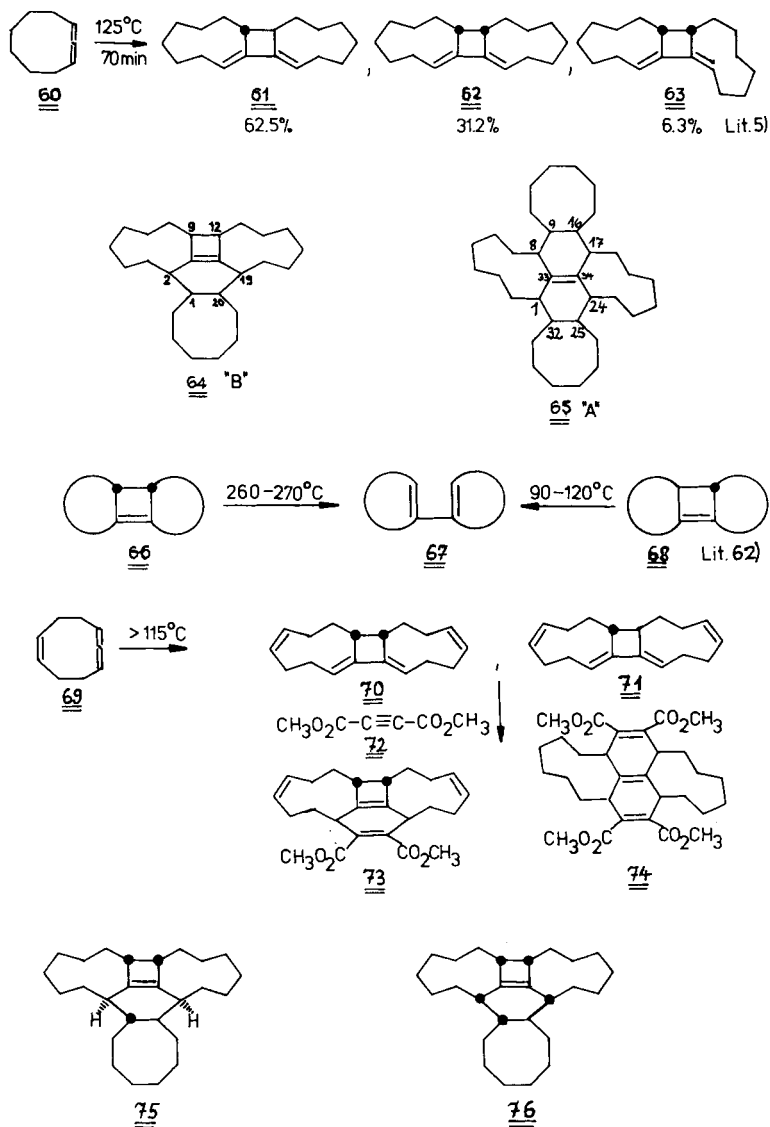
Der Elektronenbedarf der En-Reaktion bevorzugt elektronenreiche Ene und elektronenarme Enoophile; „inverse“ En-Reaktionen sind unbekannt⁴⁹). Die bekannte Nucleophilie gespannter *trans*-Cycloolefine⁵⁹) scheint auf den ersten Blick nicht mit der Eigenschaft eines sehr guten Enoophils in einer synchronen En-Reaktion vereinbar zu sein. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Deformation der gespannten Doppelbindung nicht nur zu einer Anhebung des HOMO's führt⁵⁷), sondern auch zu einer entsprechenden Absenkung des LUMO's, so daß gespannte *trans*-Cycloolefine gleichzeitig die Eigenschaften elektronenreicher und elektronenarmer Komponenten besitzen müssen.

Cycloadditionen von *trans*-Cycloocten mit 1,2-Cyclononadien

Erwärmt man *trans*-Cycloocten (**1**) und 1,2-Cyclononadien (**60**) im Molverhältnis 1:2 in einer entgasten Ampulle drei Tage auf 90–100°C, so kristallisiert der Ampulleninhalt weitgehend. Ein ¹H-NMR-Spektrum des abgesaugten, mit Methanol gewaschenen Kristallisats zeigt neben einem starken, unstrukturierten Signal gesättigter aliphatischer Protonen ($\delta \approx 0.8 - 3.1$) nur ein sehr schwaches, verbreitertes Triplett ($\delta = 5.50$, $J = 8.3$ Hz), das nach den Angaben von *Skattebol*^{5a}) und *Moore*^{5b}) den äquiva-

lenten olefinischen Protonen der Dimeren **61** und **62** zuzuordnen ist, die bei 125 °C im Verhältnis 2:1 entstehen (Schema 5)⁵⁾. Aus der Integration ergibt sich, daß diese Dimeren weniger als 10% des Kristallisats ausmachen. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan erhält man die beiden Hauptprodukte der Reaktion, zunächst A und B benannt, in reiner Form.

Schema 5. Dimerisierung von 1,2-Cyclononadien. Ringöffnung und Cycloadditionen der Dimeren



Die bevorzugt kristallisierende Verbindung A (Schmp. 228 – 230 °C) hat gemäß Massenspektrum ($M^+ = 464$) und Elementaranalyse die Bruttoformel $C_{34}H_{56}$, ist also ein 2:2-Addukt von **1** und **60**.

Die sich in der Mutterlauge anreichernde Verbindung B (Schmp. 159 – 161 °C, $M^+ = 354$, $C_{26}H_{42}$) ist ein 1:2-Addukt. Das Raman-Spektrum von B zeigt eine IR-inaktive C=C-Valenzschwingungsbande (1661 cm^{-1}). Das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt das Fehlen molekularer Symmetrieelemente (26 Linien im entkoppelten Spektrum). Besonders informativ ist die auffällige Tieffeld-Verschiebung der Signale der beiden olefinischen Kohlenstoffatome ($\delta = 150.31$ und 149.25 , beide Singulett im „gated“ Spektrum), die nur mit einem vollständig alkylierten Cyclobuten vereinbar ist.

Cyclobuten zeigt olefinische Resonanz bei $\delta = 137.2^{60}$, *cis*-2-Buten bei $\delta = 124.6^{60}$. Setzt man in die Additivitätsregel⁶¹ für die chemische Verschiebung olefinischer ^{13}C -Signale einen wegen der Cyclobutenspannung um 12.6 ppm (siehe oben) erhöhten Grundwert ein, so erhält man für die Konstitution **64** von B den berechneten Wert $\delta = 151.5$, in guter Übereinstimmung mit den bei B gemessenen Werten.

B ist somit das Diels-Alder-Addukt von *trans*-Cycloocten (**1**) an das 1,2-Cyclononadien-Dimere **61** oder **62**. Die Asymmetrie ergibt sich aus dem suprafacialen Verlauf dieser Reaktion bezüglich beider Komponenten. 1-H und 20-H müssen *anti*, 2-H und 19-H *syn* sein. Zu klären bleibt die relative Konfiguration von 1-, 2-, 9- und 12-H.

Criegee und Reinhardt⁶²) untersuchten die thermischen electrocyclischen Reaktionen der Tricyclicen **66** und **68**, wobei die Größe der äußeren Ringe zwischen Cyclohexan und Cyclooctan variiert wurde. Die *cis*-verknüpften Cyclobutene **66** öffneten sich erst bei 260 °C, da die Orbitalsymmetrie einer Disrotation und die Ringspannung eines intermediären *trans*-Cycloolefins einer Konrotation entgegenwirken. Hingegen öffneten sich die *trans*-verknüpften Cyclobutene **68** bei 90 – 120 °C⁶². Untch und Martin⁶³) beobachteten, daß eines der beiden Dimeren **70** und **71** des 1,2,6-Cyclononatriens (**69**) bei 100 °C mit zwei Moläquivalenten Acetylendiester **72** reagierte, das andere Dimere nur mit einem. Die Stereochemie der Cycloaddukte wurde basierend auf den obigen Orbitalsymmetrie-Überlegungen als **73** und **74** postuliert⁶³).

Das Produkt B unserer Cycloaddition hat folglich eine *syn*-Konfiguration von 9-H und 12-H. Als stereochemische Möglichkeiten verbleiben die Diastereomeren **75** und **76**, entsprechend einem Angriff des *trans*-Cyclooctens (**1**) auf das Dien **62** von oben oder von unten. Zwischen diesen beiden Konfigurationen können wir mit dem vorliegenden Material nicht unterscheiden.

Bei dem Produkt A handelt es sich um den Hexacyclus **65**, in dem die paarweise Konfiguration der Wasserstoffatome an den Brückenköpfen klar ist (1/24-*syn*, 8/17-*syn*, 9/16-*anti*, 25/32-*anti*), die relative Konfiguration dieser Paare zueinander aber nicht.

Zur Absicherung der für A und B vorgeschlagenen Konfigurationen wurden einige Kontrollreaktionen durchgeführt. 1,2-Cyclononadien (**60**) wurde bei 125 °C vollständig dimerisiert, erst dann mit *trans*-Cycloocten versetzt und weitere vier Tage auf 100 °C erwärmt. Die aus diesem Ansatz erhaltenen Produkte A und B waren identisch mit denen aus der direkten Umsetzung. B konnte bei 100 °C nicht mit **1** zu A umgesetzt werden. Längeres Erwärmen von B in Isooctan auf 100 °C verursachte keine signifikante Veränderung des UV-Spektrums. Eine Öffnung des Cyclobutens hätte sich an einem bathochromen und hyperchromen Effekt zu erkennen gegeben⁶²).

[2 + 2]-Cycloaddition von *trans*-Cycloocten mit Chlorsulfonylisocyanat

Die Umsetzung von *trans*-Cycloocten (**1**) mit CSI⁶⁴) bei 0°C ergab quantitativ das *trans*-anellierte *N*-Chlorsulfonyl- β -lactam **46** (Schema 2). Die Ringspannung und der Elektronenzug der Chlorsulfonylgruppe addieren ihre Effekte zur extrem hohen Carbonyl-Streckfrequenz von 1827 cm⁻¹. Umsetzung von **46** mit Thiophenol/Pyridin ergab das β -Lactam **47** ($\nu_{C=O}$ 1755 cm⁻¹). Die *trans*-Anellierung in **46** und **47** ergibt sich aus der hohen Tendenz von **1** zur Retention²⁹⁻³²) und aus dem Vergleich der Protonenkopplungen in **42**–**47** (Seite 2143).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Geräte und Betriebsbedingungen: Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. – ¹H-NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Varian EM 390, 90 MHz. 250-MHz-Spektren: Bruker WM 250 (Universität Bochum). – ¹³C-NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Varian FT-80 A. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. – Analytische Gaschromatographie (AGC): Siemens Sichromat 1 mit FID, Stickstoff als Trägergas. Säule A: 100-m-Glaskapillarsäule, Innendurchmesser 0.28 mm, stark belegt mit Carbowax 20 M. Säule B: 70-m-Glaskapillarsäule, Innendurchmesser 0.28 mm, sehr dünn belegt mit Carbowax 20 M. Angeschlossen war der elektronische Integrator Shimadzu Chromatopac-E 1 A. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Varian Aerograph 920, WLD. Säule C: 3 m 3/8" Stahlsäule, gefüllt mit 17% Carbowax 20 M + 3% KOH auf Chromosorb W-AW 60/80 mesh. Säule D: 6 m 3/8" Stahlsäule, gefüllt mit 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb W-AW 60/80 mesh. Säule E: 6 m 3/8" Stahlsäule, gefüllt mit 20% OV 210 auf Chromosorb W-AW DMCS 80/100 mesh. – Das Entgasen und Abschmelzen der Ampullen erfolgte an einer Leybold-Heraeus-Hochvakuumanlage (HV) mit einer Öldiffusionspumpe bei einem Endvakuum von ca. 10⁻⁵ mbar.

Substanzen: *trans*-Cycloocten (**1**)⁶⁵), 1,1-Dimethylallen (**9**)⁴⁸), Methoxyallen (Allenylmethyl-ether) (**12**)⁶⁶) und 1,2-Cyclononadien (**60**)⁶⁷) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert, nach Reinheitstests (GC, NMR, IR) in entgasten Ampullen HV-abgeschmolzen (bei **1** nach Zusatz einer Spur Hydrochinon) und bis zu ihrer Verwendung im Kühlschrank gelagert. **1** verändert sich unter diesen Bedingungen nicht⁶⁵) (GC) und wurde ohne erneute Destillation für die Cycloadditionen eingesetzt. **9** wurde direkt vor seiner Verwendung von Kalium-*tert*-butylat, **12** von Lithiumalanat, **60** (Sdp. 59.5°C/14 Torr, Badtemperatur < 80°C!) ohne Zusatz, jeweils über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. (5*RS*,7*RS*)-7-Methoxy-1,3-dioxa-5(*E*)-cycloocten (**17**)¹³) ist nicht lagerfähig und muß direkt vor seiner Verwendung aus dem begrenzt lagerfähigen *N*-(3,5-Dioxabicyclo[5.1.0]oct-*exo*-8-yl)-*N*-nitrosoharnstoff oder dem entsprechenden unbegrenzt lagerfähigen Harnstoff hergestellt werden.

*Verbesserte Darstellung*¹³) von *N*-(3,5-Dioxabicyclo[5.1.0]oct-*exo*-8-yl)-*N*-nitrosoharnstoff: Zu einer auf – 50°C gekühlten Suspension von 15.8 g (192.8 mmol) wasserfreiem Natriumacetat und 17.0 g (98.8 mmol) (3,5-Dioxabicyclo[5.1.0]oct-*exo*-8-yl)harnstoff¹³) in 300 ml absol. Ether tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß in ca. 5 min die Lösung von 8.2 ml (131.4 mmol) Distickstofftetroxid in 100 ml absol. Ether. Das Kältebad wird entfernt und der Ansatz 3 h unter Erwärmung auf Raumtemp. gerührt. Man entfernt den Ether i. Vak., gibt 300 ml Petrolether zu und saugt den Feststoff mit einer Fritte ab. Das Filtrat wird verworfen. Der gelbe Feststoff wird mit Aceton gewaschen, bis er farblos ist. Die acetonischen Filtrate werden i. Vak. zur Trockne eingengt.

300 ml Petrolether werden zugegeben, der gelbe Nitrosoharnstoff wird abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 17.9 g (90%).

Bei der *Isolierung von 17* sollte den Etherextrakten zur Ausbeuteverbesserung eine Spur Hydrochinon zugesetzt werden. Die abschließende Kurzweg-Destillation von **17** sollte direkt vor seiner Verwendung erfolgen.

Propin wurde durch Reduktion von Propargylbromid mit Lithiumalanat in Diethylenglycol-diethylether hergestellt⁴⁸⁾ und in einer angeschlossenen Kühlfalle bei -78°C kondensiert. Es enthielt ca. 1% Allen (**2**) (AGC).

Das verwendete käufliche *Allen (2)* hatte eine Reinheit $> 99.9\%$ (AGC). Das käufliche *Chlor-sulfonylisocyanat* (Merck-Schuchardt) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Vorbereitung der Ampullen: Verwendet wurden Duran-D 50-Glasampullen, Wandstärke 1.5 mm, von zylindrischer Form (Φ_i ca. 12 mm, Höhe ca. 25 mm) mit angesetztem, verengtem Rohr (Φ_i ca. 3 mm, Länge 60 mm). Bei den Umsetzungen mit Allen (**2**) bei 150°C wurden größere Ampullen verwendet (Φ_i ca. 28 mm, Höhe ca. 40 mm).

a) *Desaktivierte Ampullen:* Die Ampullen wurden mit 33proz. wäßriger Ammoniak-Lösung gefüllt, nach 10 min entleert, mit dest. Wasser, dann Aceton gewaschen und bei 100°C getrocknet. Dann wurde 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) so eingefüllt, daß die Glaswand vollständig benetzt wurde. Man ließ 5 min einwirken, entleerte die Ampullen, spülte mit Aceton und lagerte sie bis zur Verwendung im Trockenschrank bei 100°C .

b) *Konditionierte Ampullen:* Die Ampullen wurden mit konz. Salzsäure gefüllt, nach 10 min Einwirken entleert und mit dest. Wasser gespült. Es wurde etwas EDTA eingefüllt und mit 33proz. wäßriger Ammoniak-Lösung vollständig aufgefüllt. Nach 10 min wurde die Ampulle entleert und mit dest. Wasser ausgespült. Nach Trocknen bei 100°C wurde ca. 1 ml *cis*-Cycloocten eingefüllt und die entgaste Ampulle i. Hochvak. abgeschmolzen. Es wurde 3–4 d auf ca. 250°C erhitzt. Die so erhaltenen Ampullen wurde bis zur Verwendung geschlossen aufbewahrt. Sie wurden so geöffnet, daß kein Glasstaub in die Ampulle gelangte. Das *cis*-Cycloocten wurde i. Hochvak. abgezogen. Die Ampullen wurden *sofort* mit den Edukten gefüllt, entgast und im HV abgeschmolzen.

Füllen der Ampullen, Thermolyse, Analyse: Propin bzw. Allen wurden direkt in die Ampulle kondensiert, in der sich 1.0 mmol **1** bzw. **17** befanden. In diesen Fällen wurde auf eine Einwaage ersterer verzichtet. Die kleinen Ampullen wurden etwa halb, die großen Ampullen zu ca. einem Zehntel gefüllt. Das einkondensierte Gas liegt in hohem molaren Überschuß vor. In allen anderen Fällen wurden beide Reaktionspartner in Tab. 1 entsprechenden molaren Verhältnissen eingewogen.

Das Entgasen der Ampullen erfolgte durch dreifaches Durchlaufen des „freeze/thaw/pump-cyclus“. Anschließend wurden die Ampullen im HV abgeschmolzen.

Bei allen Ansätzen von Tab. 1 (außer Zeilen 4 und 5) wurden die Ampullen in vorgeheizte, ölgefüllte Stahlzylinder mit durchbohrtem Deckel eingehängt, die durch äußere Kontaktthermometergesteuerte Ölbäder geheizt wurden (Temperaturkonstanz im Stahlzylinder $\pm 2^{\circ}\text{C}$). Die Ampullen mit Allen explodierten bei 150°C . Bei diesen Ansätzen wurden die Ampullen darum in einen Autoklaven gegeben und ein Druck von 15 bar Stickstoff angelegt ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Nach Reaktionsende (Tab. 1) wurden die Ampullen mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, geöffnet, ein interner Standard genau zugewogen und der Ampulleninhalt gaschromatographisch analysiert (AGC). Als interner Standard diente bei den Umsetzungen von **1** mit **2** oder **9** Hexamethyl-dewarbenzol (HMD), bei **1** mit **12** Anisol, bei allen Umsetzungen mit **17** Diethylenglycol-diethylether (DGD). Der Korrekturfaktor 1.128 zwischen dem Cycloaddukt **3** und dem Standard HMD

wurde an einer äquimolaren Mischung dieser Verbindungen experimentell bestimmt und auf alle Produkte angewendet, bei denen HMD als Standard diente (siehe oben). In allen anderen Fällen wurden die unkorrigierten Peakflächen zur Ausbeuteermittlung verwendet. Der experimentelle Korrekturfaktor zwischen den Standards Anisol und DGD ist vernachlässigbar (0.986), die Resultate sind also direkt vergleichbar. Die Bestimmung der relativen Produktzusammensetzungen und der Absolutausbeute erfolgten auf den Glaskapillarsäulen A und B, die präparativen Trennungen der Reaktionsprodukte auf den gepackten Säulen C – E (siehe oben).

Trennbedingungen und absolute Retentionszeiten (in min): Die Produkte C – G blieben unidentifiziert, H – N sind Dimere von 17. Die beiden Hauptdimeren J und K wurden isoliert (Spektren).

Säule A, 60°C, Inj., Det. 170°C, 100 ml N₂/min: **2** (5.28), Propin (5.34), HMD (9.57), **24** (10.96), **1** (11.86), **3** (47.83).

Säule B, 80 – 160°C, 1°C/min, Inj., Det. 170°C, 100 ml N₂/min: **24**, **1** (ungetrennt, 5.27), **3** (7.52), **4** (10.60), C (vermutlich 1-Dimeres, 26.11).

Säule D, 125°C, Det. 150°C, Inj. 165°C, 110 ml He/min, Einspritzmenge 250 µl: **1** (8 – 17), **3** (26 – 42), **4** (55 – 67).

Säule A, 60°C, Inj., Det. 170°C, 100 ml N₂/min: **9** (5.26), HMD (8.00), **24** (8.92), **1** (9.62), D (23.41), **10** (43.63).

Säule A, 80°C, Inj., Det. 170°C, 87 ml N₂/min: **9** (6.18), HMD (7.73), **24** (8.34), **1** (8.92), D (15.79), **10** (25.93), E (41.83), **11** (61.73).

Säule B, 80°C, Inj., Det. 200°C, 90 ml N₂/min: **9** (4.97), HMD (5.36), **24** (5.46), **1** (5.55), D (6.94), **10** (9.58), E (12.60), **11** (16.95).

Säule D, 130°C, Det. 140°C, Inj. 160°C, 85 ml He/min, Einspritzmenge 100 µl: **10** (52 – 65), E (100 – 116), **11** (115 – 133).

Säule A, 110°C, Inj., Det. 160°C, 95 ml N₂/min: **12** (6.03), **24** (6.39), **1** (6.84), Anisol (13.69), F (17.64), **13** (29.38), **14** (38.03), **15** (44.79), **16** (56.45).

Säule B, 80°C, Inj., Det. 160°C, 90 ml N₂/min: **12** (5.09), **1** (5.54), F (12.47), **13** (22.00), **14** (29.83), **15** (34.20), **16** (44.93).

Säule C, 140°C, Inj., Det. 180°C, 110 ml He/min, vor Beginn der Trennung 500 µl HMDS über die Säule gegeben, Einspritzmenge < 100 µl: **13** (35 – 42), **14** (44 – 52), **15** (54 – 61), **16** (66 – 74).

Säule B, 100 – 200°C, 5°C/min, Inj., Det. 200°C, 87 ml N₂/min: **2** (3.83), DGD (4.87), **27** (5.56), **17** (7.72), **18** (9.99), **19** (10.84), **20** (11.47), G (17.13), Dimere von 17: H (30.63), I (31.36), J (Hauptdimeres 1, 31.80), K (Hauptdimeres 2, 33.46), L (36.83), M (37.60), N (41.56).

Relative Zusammensetzung des Ansatzes bei 70°C (Tab. 1, Zeile 18): **27** (14.6%), **17** (14.1%), **18** (17.8%), **19** (4.7%), **20** (11.7%), G (4.9%), H (1.1%), I (0.8%), J (10.9%), K (10.8%), L (2.2%), M (4.6%), N (1.7%).

Säule B, 200°C, Inj., Det. 210°C, 87 ml N₂/min: H (20.45 min), I (21.33), J (22.33), K (24.11), L (28.18), M (29.35), N (34.50).

Säule D, 163°C, Det. 170°C, Inj. 190°C, 70 ml He/min, Einspritzmenge 120 µl: **27** (20 – 27), **17** (32 – 39), **18** (63 – 70), **19** (78 – 85), **20** (90 – 97).

Säule E, 215°C, Det., Inj. 240°C, 110 ml He/min, Einspritzmenge < 20 µl: J (40 – 47), K (47 – 54).

Säule B, 120°C, Inj., Det. 200°C, 87 ml N₂/min: **9** (5.45), Benzol (5.55), Anisol (6.22), **27** (7.33), **17** (9.10), **21** (12.80), **22** (14.32), **23** (24.45), **24** (28.68).

Säule D, 180°C, Det. 180°C, Inj. 190°C, 75 ml He/min: **27** (16.8), **17** (26.0), **21** (43.0), **22** (48.5), **23** (86.0), **24** (93.8).

Säule E, 150°C, Det. 155°C, Inj. 170°C, 100 ml He/min, Einspritzmenge 100 µl: **21** + **22** (ungetrennt, 30–43), **23** + **24** (ungetrennt, 53–68).

Spektren und Analysendaten der Reaktionsprodukte

(1*r*H, 8*t*H)-9-Methylenbicyclo[6.2.0]decan (**3**): ¹³C-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 153.23 (s, C-9), 100.92 (t, C-11), 50.88 (d, C-8), 39.06 (d, C-1), 37.69 (t, C-2 oder C-7), 37.09 (t, C-7 oder C-2), 32.96 (t, C-10), 28.38/28.02/27.78/27.02 (alle t, C-3, -4, -5, -6). – ¹H-NMR (CCl₄, 250 MHz): δ = 4.63 (m, in 1. Näherung q mit $J_{11,11'} \approx J_{10,11} \approx J_{8,11} \approx 2.4$ Hz, 1H, 11-H), 4.59 (m, in 1. Näherung q mit $J_{11,11'} \approx J_{10,11'} \approx J_{8,11'} \approx 2.3$ Hz, 1H, 11'-H), 2.49–2.69 (m, 2H, 8-, 10'-H), 2.18 (ddt, $J_{1,10} = 9.0$, $J_{10,10'} = 15.5$ Hz, $J_{10,11} \approx J_{10,11'} \approx 2.4$ Hz, 1H, 10-H), 1.02–2.10 (m, 13H). – IR (CCl₄): 3073, 2983, 2922, 2852, 1673, 1455, 1447, 1441, 877 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 150 (schwach, M⁺), 135, 107, 95, 94, 93, 81, 79, 67 (Basispeak), 55, 41, 39.

C₁₁H₁₈ (150.2) Ber. C 87.93 H 12.07 Gef. C 88.15 H 11.85

3-Cyclooctyl-1-propin (**4**): ¹H-NMR (CCl₄, TMS in CDCl₃ extern): δ = 2.05–2.22 (m, 2H, 3-H), 1.84 (t, $J_{1,3} = 2.7$ Hz, 1H, 1-H), 1.23–2.03 (m, 15H). – IR (CCl₄): 3313 (≡C–H), 2922, 2853, 2120 (schwach, C≡C), 1466, 1447, 630 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 150 (M⁺, sehr schwach, 0.07%), 135.1183 (M⁺ – CH₃, schwach, 1.41%, ber. für C₁₀H₁₅ 135.1174), 111.1184 (M⁺ – CH₂C≡CH, ber. für C₈H₁₅ 111.1174), 69 (Basispeak), 55, 41.

(1*r*H, 8*t*H)-9,9-Dimethyl-10-methylenbicyclo[6.2.0]decan (**10**): ¹H-NMR (CCl₄, 250 MHz): δ = 4.59 (d, $J_{1,11} = 3.0$ Hz, $J_{11,11'} \approx 0$ Hz, 1H, 11-H), 4.54 (d, $J_{1,11'} = 2.7$, $J_{11,11'} \approx 0$ Hz, 1H, 11'-H), 2.65 (m, 1H, 1-H), 1.05–2.10 (m, 13H), 1.05 (s, 3H, CH₃), 1.01 (s, 3H, CH₃). Doppelresonanz: Sättigung von 1-H vereinfacht die Resonanz der beiden olefinischen Protonen zu zwei Singulett. Sättigung beider olefinischer Protonen vereinfacht 1-H zu td: $J_{1,8} \approx J_{1,2'} \approx 9.5$, $J_{1,2c} \approx 3.8$ Hz. – IR (CCl₄): 3063, 2921, 2855, 1672, 1460, 1453, 1364, 878 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 178.1723 (schwach, M⁺, ber. für C₁₃H₂₂ 178.17215), 163 (M⁺ – CH₃), 135 (Basispeak), 121, 112, 95, 93, 82, 81, 79, 67, 55.

C₁₃H₂₂ (178.3) Ber. C 87.56 H 12.44 **10**: Gef. C 87.51 H 12.24

11: Gef. C 87.55 H 12.44

(1*r*H, 8*t*H)-9-Isopropylidenbicyclo[6.2.0]decan (**11**): ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.9–2.95 (m). Methylsingulett bei 1.59 und 1.48 ppm. – IR (CCl₄): 2925, 2852, 1460 (Schulter), 1453 (Schulter), 1446, 1370 cm⁻¹. – Raman (neat): 2910, 2852, 1712 (C=C), 1446, 740, 582 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 178.1719 (M⁺, ber. für C₁₃H₂₂ 178.1721), 163 (M⁺ – CH₃), 135, 121, 107, 95, 93, 82, 81, 79, 67 (Basispeak), 55, 41.

(1*r*H, 8*t*H)-9*t*-Methoxy-10-methylenbicyclo[6.2.0]decan (**13**): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 4.85 (d, $J_{11,11'} \approx 3$ Hz, 1H, 11-H), 4.81 (dd, $J_{11,11'} \approx 3$, $J_{1,11'} \approx 1$ Hz, 1H, 11'-H), 4.02 (d, verbreitert, $J_{8,9} = 6.0$ Hz, 1H, 9-H), 3.22 (s, 3H, OCH₃), 2.82 (m, 1H, 1-H), 2.07 (td, $J_{1,8} \approx J_{7c,8} = 10.2$, $J_{8,9} = 6.0$, $J_{7t,8} = 5.3$ Hz, 1H, 8-H), 0.99–1.90 (m, 12H). Doppelresonanz: Sättigung von 9-H vereinfacht 8-H zu td; die Dublettierung von 6.0 Hz verschwindet. Sättigung von 11-, 11'-H läßt 8-H unverändert, bewirkt aber eine deutlichere Strukturierung der Resonanz von 1-H. – IR (CCl₄): 3070, 2982, 2925, 2860, 2820, 1672, 1462 (Schulter), 1448, 1320, 1212, 1172, 1136 (Schulter), 1107, 1025, 896 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 180.1513 (M⁺, ber. für C₁₂H₂₀O 180.1514), 165 (M⁺ – CH₃), 148 (M⁺ – CH₃OH), 137, 133, 123, 105, 93, 91, 85, 84, 79 (Basispeak), 71, 67.

(1*r*H, 8*t*H)-9*c*-Methoxy-10-methylenbicyclo[6.2.0]decan (**14**): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 4.83 (t, $J_{9,11} \approx J_{1,11}?$ [oder $J_{11,11'} = 2.3$ Hz, 1H, 11-H), 4.65 (t, $J_{9,11'} \approx J_{1,11'}?$ [oder $J_{11,11'} = 2.3$ Hz, 1H, 11'-H), 4.65 (t, $J_{9,11'} \approx J_{1,11'}?$ [oder $J_{11,11'} = 2.3$ Hz, 1H, 11'-H), 4.65 (t, $J_{9,11'} \approx J_{1,11'}?$ [oder $J_{11,11'} = 2.3$ Hz, 1H, 11'-H), 2.82 (m, 1H, 1-H), 2.07 (td, $J_{1,8} \approx J_{7c,8} = 10.2$, $J_{8,9} = 6.0$, $J_{7t,8} = 5.3$ Hz, 1H, 8-H), 0.99–1.90 (m, 12H). Doppelresonanz: Sättigung von 9-H vereinfacht 8-H zu td; die Dublettierung von 6.0 Hz verschwindet. Sättigung von 11-, 11'-H läßt 8-H unverändert, bewirkt aber eine deutlichere Strukturierung der Resonanz von 1-H. – IR (CCl₄): 3070, 2982, 2925, 2860, 2820, 1672, 1462 (Schulter), 1448, 1320, 1212, 1172, 1136 (Schulter), 1107, 1025, 896 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 180.1513 (M⁺, ber. für C₁₂H₂₀O 180.1514), 165 (M⁺ – CH₃), 148 (M⁺ – CH₃OH), 137, 133, 123, 105, 93, 91, 85, 84, 79 (Basispeak), 71, 67.

= 2.3 Hz, 1H, 11'-H), 3.71 (dt, $J_{8,9} = 6.7$, $J_{9,11} = J_{9,11'} = 2.3$ Hz, 1H, 9-H), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 1.1–2.3 (m, 14H). – IR (CCl₄): 3080, 2986, 2923, 2855, 2826, 1682, 1462, 1455, 1447, 1370, 1347, 1223, 1208, 1150, 1138, 1097, 1003, 889 cm⁻¹. – MS: $m/e = 180.1513$ (M⁺, ber. für C₁₂H₂₀O 180.1514), 165 (M⁺ – CH₃), 148 (M⁺ – CH₃OH), 137, 133, 123, 105, 91 (Basispeak), 85, 84, 79, 71, 67.

(1*rH*, 8*tH*)-9-(Methoxymethylen)bicyclo[6.2.0]decan (15): ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): 5.58 (s, verbreitert, 1H, 11-H), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 1.0–2.9 (m, 16H). – IR (CCl₄): 2921, 2850, 1702, 1460 (Schulter), 1452, 1447 (Schulter), 1222, 1140, 1118 cm⁻¹. – MS: $m/e = 180$ (M⁺), 148 (schwach, M⁺ – CH₃OH), 137, 123, 109, 91, 85, 79 (stark), 77, 67, 55, 53, 45, 41 (Basispeak).

(1*rH*, 8*tH*)-9-(Methoxymethylen)bicyclo[6.2.0]decan (16) konnte nur zu 50% angereichert werden (verunreinigt zu je 25% mit 15 und einem Isomerisierungsprodukt). ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.76 (s, verbreitert, 1H, 11-H), 3.48 (s, 3H, OCH₃), 1.1–3.0 (m). – IR (CCl₄): 1704 (C=C), 1460 (Schulter), 1452, 1447 cm⁻¹ (Schulter). – GC/MS-Kopplung: $m/e = 180$ (M⁺), 148 (M⁺ – CH₃OH), 84, 79, 71, 67, 53, 41 (Basispeak).

(1*rH*, 8*tH*)-7*t*-Methoxy-10-methylen-3,5-dioxabicyclo[6.2.0]decan (18): ¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 4.62 (s mit Feinaufspaltung, $J < 3$ Hz, 1H, 11-H), 4.50 (s mit Feinaufspaltung, überlagert vom AB-System bei δ = 4.47, 1H, 11'-H), 4.47 (AB-System, $J_{AB} = 7.7$ Hz, 2H, 4*c*-, 4*t*-H), 3.82 (dd, $J_{6*c*,6*t*} = 11.2$, $J_{6*c*,7} = 4.5$ Hz, 1H, 6*c*-H), 3.59 (dd, $J_{2*c*,2*t*} = 12.0$, $J_{1,2*c*} = 6.5$ Hz, 1H, 2*c*-H), 3.50 (dd, $J_{2*c*,2*t*} = 12.0$, $J_{1,2*t*} = 10.0$ Hz, 1H, 2*t*-H), 3.38 (dd, $J_{6*c*,6*t*} = 11.2$, $J_{6*t*,7} = 8.5$ Hz, 1H, 6*t*-H), ca. 3.05–3.31 (m, 1H, 1-H), 3.10 (s, 3H, OCH₃), 3.06 (td, $J_{6*t*,7} = J_{7,8} = 8.5$, $J_{6*c*,7} = 4.5$ Hz, 1H, 7-H), 2.63 (m, in 1. Näherung qd, $J_{1,8} = J_{7,8} = J_{8,9*c*} = 8–10$, $J_{8,9*t*} = 2.3$ Hz, 1H, 8-H), 2.20–2.46 (m, 2H, 9*c*-, 9*t*-H). – IR (CCl₄): 3076, 2937, 2884, 2862 (Schulter), 2827, 1677, 1457, 1272, 1251, 1200, 1170, 1115, 1102 (Schulter), 1078 (Schulter), 1030, 934, 880 cm⁻¹. – MS: $m/e = 184.10990$ (sehr schwach, M⁺, ber. für C₁₀H₁₆O₃ 184.10995), 154 (M⁺ – CH₂O), 123, 109 (Basispeak), 93, 92, 91, 81, 79, 71, 45, 40, 38, 30.

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 64.75 H 8.75

5-Methoxy-7-(oder 6-)(2-propinyl)-1,3-dioxacyclooctan (19): ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 4.58 (AB-System, $J_{AB} = 5.8$ Hz, 2H, 2-, 2'-H), ca. 3.35–3.95 (m, 4H, 4-, 4'-, 8-, 8'-H), 3.39 (s, 3H, OCH₃), 2.98–3.25 (m, 1H, 5-H), 2.36 (m, 2H, 9-H), 1.65–2.13 (m, 3H, 6-, 6'-, 7-H), 1.77 (t, $J_{9,11} = 2.7$ Hz, 1H, 11-H). – IR (CCl₄): 3313 (≡C–H), 2933, 2883, 2823, 2120 (schwach, C≡C), 1459, 1169, 1135, 1128 (Schulter), 1098, 1063, 1040, 1022, 942, 640, 629 cm⁻¹. – MS: $m/e = 184.10990$ (sehr schwach, M⁺, ber. für C₁₀H₁₆O₃ 184.10995), 154 (sehr schwach, M⁺ – CH₂O), 123 (M⁺ – OCH₃ – CH₂O), 122 (M⁺ – CH₃OH – CH₂O), 115, 109, 79, 69, 58 (Basispeak), 45, 43, 41, 38, 30.

5-Methoxy-6-(oder 7-)(2-propinyl)-1,3-dioxacyclooctan (20): ¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 4.41 (AB-System, $J_{AB} = 5.9$ Hz, 2H, 2-, 2'-H), 3.41–3.69 (m, 4H, 4-, 4'-, 8-, 8'-H), 3.12 (s, 3H, OCH₃), ca. 3.09–3.22 (m, 1H, 5-H), 1.61–1.93 (m, 6H). In CCl₄ wird das Alkin-H erkennbar: δ = 1.93 (t, $J = 2.4$ Hz). – IR (CCl₄): 3315 (≡C–H), 2932, 2885, 2822, 2121, (schwach, C≡C), 1460, 1440, 1276, 1225, 1190, 1170, 1131, 1120, 1095, 1051, 979, 955, 642, 633 cm⁻¹. – MS: $m/e = 184.10990$ (sehr schwach, M⁺, ber. für C₁₀H₁₆O₃ 184.10995), 123, 122, 115, 109, 79, 69, 58 (Basispeak), 45, 43, 41, 39.

(1*rH*, 8*tH*)-9,9-Dimethyl-7*t*-methoxy-10-methylen-3,5-dioxabicyclo[6.2.0]decan (21): ¹H-NMR (CCl₄, 250 MHz): 4.65 (d, $J_{1,11} = 2.8$ Hz, 1H, 11-H), 4.54 (AB-System, $J_{4*c*,4*t*} = 6.6$ Hz, 2H, 4*c*-, 4*t*-H), 4.48 (d, $J_{1,11'} = 2.5$ Hz, 1H, 11'-H), 3.84 (dd, $J_{6*c*,6*t*} = 11.0$, $J_{6*c*,7} = 4.1$ Hz, 1H, 6*c*-H), 3.74 (dd, $J_{2*c*,2*t*} = 11.6$, $J_{1,2*c*} = 6.3$ Hz, 1H, 2*c*-H), 3.48 (dd, $J_{2*c*,2*t*} = 11.6$, $J_{1,2*t*} = 10.2$ Hz, 1H,

2*t*-H), 3.39 (dd, $J_{6c,6t} = 11.0$, $J_{6t,7} = 8.0$ Hz, 1H, 6*t*-H), 3.25 (ddd, $J_{7,8} = 10.0$, $J_{6t,7} = 8.0$, $J_{6c,7} = 4.1$ Hz, 1H, 7-H), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.13 (m, in 1. Näherung tdt, $J_1 \approx J_{1,1'} = J_{1,2t} = 10 - 10.2$, $J_d \approx J_{1,2c} = 6.3$, $J_1 \approx J_{1,11} \approx J_{1,11'} = 2.5 - 2.8$ Hz, 1H, 1-H), 2.03 (t, $J_{1,8} = J_{7,8} = 10.0$ Hz, 1H, 8-H), 1.17 (s, 3H, *c*-CH₃), 1.13 (s, 3H, *t*-CH₃). Die Zuordnungen wurden durch Doppelresonanzexperimente abgesichert. – IR (CCl₄): 3067, 2956, 2931, 2882, 2866 (Schulter), 2820, 1673, 1462, 1186, 1150, 1120, 1103, 1081, 1052, 1029, 936, 882 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 212 (M⁺, sehr schwach), 182 (schwach), 151, 150, 137, 107, 105, 84 (Basispeak), 69, 45, 41.

C₁₂H₂₀O₃ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50 Gef. C 67.47 H 9.45

(1*r*H, 8*t*H)-10,10-Dimethyl-7*t*-methoxy-9-methylen-3,5-dioxabicyclo[6.2.0]decan (22): ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): $\delta = 4.97$ (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, 11-H), 4.73 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, 11'⁻H), 4.65 (AB-System, 2H, 4-, 4'-H), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 3.0–3.95 (m, 6H), 2.31 (m, 1H, 1-H), 1.19 (s, 3H, CH₃), 1.16 (s, 3H, CH₃). Zum Vergleich: Signale des Regioisomeren 21 in einem 21/22-Gemisch (CCl₄, TMS extern): OCH₃ (3.41), CH₃ (1.24 und 1.22). – IR (CCl₄): 3070 (schwach), 2952, 2930, 2881, 2865 (Schulter), 2820, 1673, 1460, 1172, 1150, 1122, 1107, 1078, 1028, 934, 886 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 212 (M⁺, sehr schwach), 182 (schwach), 137, 107, 105, 84, 45, 41 (Basispeak).

(1*r*H, 8*t*H)-10-Isopropyliden-7*t*-methoxy-3,5-dioxabicyclo[6.2.0]decan (23): ¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): $\delta = 4.60$ (d, $J_{4c,4t} = 6.3$ Hz, 1H, 4*c*-H), 4.47 (d, $J_{4c,4t} = 6.3$ Hz, 1H, 4*t*-H), 3.98 (dd, $J_{6c,6t} = 10.9$, $J_{6c,7} = 4.6$ Hz, 1H, 6*c*-H), 3.68 und 3.67 (dublettiertes AB-System, $J_{1,2c} = 8.7$, $J_{1,2t} = 9.3$ Hz, $J_{2c,2t}$ kann nicht abgelesen werden, da die äußeren Linien des AB-Systems zu schwach sind, 2H, 2*c*-, 2*t*-H), 3.48 (dd, $J_{6c,6t} = 10.9$, $J_{6t,7} = 9.6$ Hz, 1H, 6*t*-H), 3.37–3.54 (m, breit, 1H, 1-H), 3.15 (td, $J_{6t,7} = J_{7,8} = 9.6$, $J_{6c,7} = 4.6$ Hz, 1H, 7-H), 3.14 (s, 3H, OCH₃), 2.72 (ddsept., $J_{9c,9t} = 12.9$, $J_{8,9c}$ ca. 9 Hz, J_{9c,CH_3} ca. 1.2 Hz, 1H, 9*c*-H), 2.45 (m, in 1. Näherung qui mit $J_{1,8} = J_{7,8} \approx J_{8,9c} \approx J_{8,9t} = 8 - 10$ Hz, 1H, 8-H), 2.26 (ddsept., $J_{9c,9t} = 12.9$, $J_{8,9t}$ ca. 8 Hz, J_{9t,CH_3} ca. 1.7 Hz, 1H, 9*t*-H), 1.42 (s, verbreitert, 3H, CH₃), 1.36 (s, verbreitert, CH₃). – IR (CCl₄): 2933, 2882, 2860, 1453, 1172, 1113, 1092, 1027, 949, 930 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 212 (M⁺, sehr schwach), 182 (schwach), 107, 84 (Basispeak), 69, 55, 45, 41.

(1*r*H, 8*t*H)-9-Isopropyliden-7*t*-methoxy-3,5-dioxabicyclo[6.2.0]decan (24): ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): $\delta = 4.76$ (d, $J_{4c,4t} = 6$ Hz, 1H, 4*c*-H), 4.62 (d, $J_{4c,4t} = 6$ Hz, 1H, 4*t*-H), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 3.0–4.2 (m, 5H, 2*c*-, 2*t*-, 6*c*-, 6*t*-, 7-H), 2.0–2.9 (m, 4H, 1-, 8-, 10*c*-, 10*t*-H), 1.56 (s, verbreitert, 6H, 2mal CH₃). – IR (CCl₄): 3032, 2883, 2822, 1450, 1180, 1160, 1142, 1106, 1066, 1030 cm⁻¹.

Dimeres J von 17 (C₁₄H₂₄O₆): ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): $\delta = 4.58$ (AB-System, $J_{AB} = 5$ Hz, 2H, OCH₂O), 4.56 (s, [sehr enges AB-System], 2H, OCH₂O), 3.33 (s, 6H, 2mal OCH₃), 3.2–4.0 (m, 11H), 2.6–3.1 (m, 1H), 2.2–2.6 (m, 2H). – IR (CCl₄): 2924, 2877, 2814, 1456, 1161, 1151, 1136, 1109, 1085, 1058, 1030, 1003, 932 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 226 (M⁺ – CH₂O – CH₃OH), 84, 75, 69, 45 (Basispeak), 41.

Dimeres K von 17 (C₁₄H₂₄O₆): ¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): $\delta = 4.72$ (AB-System, $J_{AB} = 6.0$ Hz, 2H, OCH₂O), 4.56 (s, [sehr enges AB-System], 2H, OCH₂O), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 2.90–4.17 (m, 10H), 2.13–2.85 (m, 4H). – IR (CCl₄): 2922, 2878, 2815, 1454, 1180, 1152, 1106, 1088, 1054, 1026, 962, 935 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 273 (M⁺ – CH₃, schwach), 257 (M⁺ – OCH₃, schwach), 226 (M⁺ – CH₂O – CH₃OH), 84, 71, 69, 58, 45 (Basispeak), 41.

Unabhängige Synthese der Verbindungen 3 und 11

(1*r*H, 8*t*H)-Bicyclo[6.2.0]decan-9-on (7): Unter trockenem Stickstoff kocht man 60 g (0.207 mol) frisch dest. Tributylzinnhydrid in 50 ml trockenem Cyclohexan unter Rückfluß. Die Lösung von 0.30 g (1.83 mmol) Azobis(isobutyronitril) in 16 g (0.072 mol) 6¹⁷⁾ wird zügig zugegeben.

Man kocht 30 min unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel ab, destilliert den Rückstand und erhält 12.5 g einer Flüssigkeit, Sdp. 55–61 °C/0.2 Torr, die gemäß AGC 83% **7** enthält. Nach Redestillation über eine Drehbandkolonne erhält man 8.5 g (77%), Sdp. 44–45 °C/0.1 Torr, bestehend aus 95% **7**. Eine kleine Probe für Spektren wurde PGC-gereinigt (Säule D, 170 °C, 60 ml He/min, t_{ret} 60 min). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 2.50\text{--}3.20$ (m, 3H, 8-, 10-, 10'-H), 1.05–2.40 (m, 13H). – IR (CCl_4): 2925, 2853, 1780, 1454, 1448 (Schulter), 1441 (Schulter), 1144, 1125 cm^{-1} .

Wittig-Synthese von 3: 37 ml absol. Ether wurden 30 min mit Stickstoff entgast. 4.1 g (23.3 mmol) Methyltriphenylphosphoran (**5**)⁶⁸ wurden auf einmal zugegeben. Nachdem sich **5** gelöst hatte (Orangefärbung), wurden 2.3 g (15.1 mmol) **7** mit einer Spritze durch ein Septum eingetropfelt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag (Ph_3PO), und die Lösung färbte sich schwach gelb. Die Suspension wurde noch 21 h bei 50 °C gerührt, dann filtriert, das Filtrat mit 20 ml Wasser versetzt und der Feststoff mit Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand bei 98 °C Badtemperatur/0.1 Torr im stehenden Vakuum Kurzweg-destilliert. Erhalten wurden 2.6 g farbloses Öl, bestehend aus **3** (91%), **7** (5%) und dem *cis*-anellierten Keton (4%). **3** wurde PGC-gereinigt [Säule D, 145 °C, 120 ml He/min, t_{ret} (min): **3** (20), **7** (98), Keton (106)] und stimmte in allen Spektren mit dem Cycloaddukt **3** überein.

Wittig-Synthese von 11: 28 ml einer 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan wurden mit 30 ml absol. Tetrahydrofuran verdünnt. 6.48 g Isopropyltriphenylphosphoniumiodid⁶⁹ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoff-Spülung langsam zudosiert. Das Phosphoniumiodid verschwand unvollständig unter Erwärmen (Aufsieden) und Bildung einer dunkelroten Lösung von **8**. Es wurde 2 h gerührt, dann wurden innerhalb von 5 min 2.3 g **7** zugetropft. Nach einiger Zeit bildete sich ein Niederschlag, und die Lösung hellte sich auf. Es wurde noch 21 h bei 50 °C gerührt und dann wie oben aufgearbeitet. Die Kurzweg-Destillation erfolgte bei 150 °C Badtemperatur/0.1 Torr. Erhalten wurden 3.1 g eines farblosen Öls, das neben 15% **11** eine Reihe von Verbindungen höherer Retentionszeit enthielt. **11** wurde PGC-gereinigt und stimmte in allen Spektren mit dem Cycloaddukt **11** überein.

Umsetzungen von trans-Cycloocten (1) mit 1,2-Cyclononadien (60): 6.1 g (50 mmol) **60** und 2.75 g (25 mmol) **1** wurden in einer Ampulle entgast, diese wurde i. Hochvak. abgeschmolzen und 4 d auf 90 °C (3 d auf 100 °C) erwärmt. Der Ampulleninhalt kristallisierte fast vollständig beim Abkühlen auf Raumtemperatur. Der farblose Feststoff wurde mit Methanol gewaschen, und die flüchtigen Bestandteile wurden bei 50 °C i. Hochvak. abgezogen. Erhalten wurden 8.0 g (90%) bzw. 8.25 g (93%) rohes Adduktgemisch, das laut $^1\text{H-NMR}$ (Integration der Vinyl-Protonen) < 10% der **60**-Dimeren **61–63** enthielt. Der Feststoff wurde aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert. Bei dem Kristallit handelt es sich um den rohen Hexacyclus A [**65**]. Die Mutterlauge wird weitgehend eingeeengt, der auskristallisierte Feststoff abgesaugt und erneut aus *n*-Hexan umkristallisiert. Solange das Kristallit einen Schmp. > 200 °C hat, scheidet sich noch A ab, und der Vorgang muß wiederholt werden, bis die sich abscheidenden Kristalle einen Schmp. < 160 °C haben (rohes B [**64**]). Die vereinigten Fraktionen von rohem A werden nochmals aus *n*-Hexan, dann *n*-Hexan/Toluol (5:1) umkristallisiert. Man erhält reines A [**65**] als farblose Nadeln vom Schmp. 228–230 °C.

Die Mutterlauge, aus der **65** vollständig entfernt wurde, wird zur Trockne eingedampft. Zum Entfernen der Cyclononadien-Dimeren **61–63** werden 5.0 g des Rückstandes (aus mehreren Ansätzen) mit 1.0 g Maleinsäureanhydrid 1 h bei 80 °C in Toluol gerührt. Es werden 50 ml Wasser zugegeben. Dann wird 3 mal mit je 25 ml 10proz. Kalilauge ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Man kristallisiert

erneut aus *n*-Hexan um und erhält den reinen Pentacyclus B (**75** oder **76**) als farblose Kristalle vom Schmp. 159–161 °C.

Säule B, 150 °C, Det., Inj. 200 °C, 90 ml N₂/min: **1** (5.8), **60** (6.0), Dimere von **60** (23.6 und 29.5).

Säule B, 190 °C, 140 ml N₂/min: **61** (6.2), B (59.0 min).

Hexacyclo[22.8.2.0^{8,33}.0^{9,16}.0^{17,34}.0^{25,32}]tetraatriacont-33-en (**65**): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.0–2.1 (m). – IR (KBr): 2920, 2850 (Schulter), 1470 (Schulter), 1460, 1448, 1352 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 465 (M⁺ + 1; Intensität (M⁺ + 1)/M⁺ gef. 0.364, ber. 0.374), 464 (M⁺, Basispeak), 380, 379, 354, 257, 81, 67, 55.

C₃₄H₅₆ (464.8) Ber. C 87.86 H 12.14 Gef. C 87.85 H 12.18

(1*rH*, 9*cH*, 12*cH*, 20*tH*)-Pentacyclo[18.6.0.0^{2,10}.0^{9,12}.0^{11,19}]hexacos-10(*Z*)-en (**64**), **75** oder **76**: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.80–3.13 (m, 1H), 0.75–2.53 (m, 41H). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 250 MHz, Protonen-off-resonance-entkoppelt): δ = 150.31 (s, C-10 oder C-11), 149.25 (s, C-11 oder C-10), 49.31 (d), 48.46 (d), 45.06 (d), 43.48 (d), 41.24 (d), 39.91 (d), alle folgenden Signale sind Triplets: 33.33, 32.14, 31.51, 31.11, 30.78, 29.87, 29.72, 29.41, 27.87, 27.08, 26.87, 26.59, 25.81, 24.62, 24.29, 22.68, 22.32. Eine ¹³C-Resonanz wurde nicht beobachtet. Das Signal bei δ = 33.33 ist bei Total-Entkopplung intensiver als die anderen Triplets. Möglicherweise fallen an dieser Stelle zwei Resonanzen zusammen. – IR (KBr): 2950, 2915, 2855, 1470 (Schulter), 1455, 1448, 1433 (Schulter), 1350 cm⁻¹. – Raman (Kristalle): 1661 cm⁻¹ (C=C). – MS: *m/e* = 355 (M⁺ + 1, Intensität (M⁺ + 1)/M⁺ gef. 0.316, ber. 0.286), 354 (M⁺, Basispeak), 257, 187, 173, 91, 81, 67, 55, 41.

C₂₆H₄₂ (354.6) Ber. C 88.06 H 11.94 Gef. C 88.03 H 12.02

Cycloaddition von trans-Cycloocten (1) mit Chlorsulfonylisocyanat: 1.10 g (10 mmol) **1** wurden durch ein Septum innerhalb 1 h unter trockenem Stickstoff zu der mit einem Eis/Kochsalz-Bad gekühlten Lösung von 1.42 g (10 mmol) Chlorsulfonylisocyanat (CSI) in 10 ml absol. Ether getropft. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und verfolgte den Reaktionsverlauf IR-spektrometrisch am Verschwinden der Isocyanat- und dem Anwachsen der Lactam-Carbonyl-Bande. Nach 1 h wurde auf 30 ml Eiswasser gegossen, die Etherphase fünfmal mit je 30 ml Eiswasser gewaschen (zuletzt neutral) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abgezogen und der Rückstand in *n*-Pentan gelöst. Beim Abkühlen auf –40 bis –70 °C kristallisierte das Cycloaddukt **46** weitgehend. Die Mutterlauge wurde dekantiert, und Lösungsmittelreste wurden abgezogen. Beim Erwärmen auf Raumtemp. erweichte der farblose Feststoff (2.38 g, 9.5 mmol, 95%) teilweise. IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch waren keine Verunreinigungen feststellbar. Wegen der bekannten thermischen Labilität vieler CSI-Addukte²⁵⁾ wurde auf eine rigorose Reinigung von **46** verzichtet.

Reduktion des CSI-Addukts 46: Unter trockenem Stickstoff wurde die Lösung von 2.00 g (18.2 mmol) Thiophenol in 11 ml absol. Aceton bei –20 °C zur Lösung von 2.02 g (8.1 mmol) **46** in 15 ml Aceton gegeben. Man kühlte auf –25 bis –35 °C und tropfte unter schnellem Rühren die Lösung von 0.90 g (11.4 mmol) Pyridin in 4 ml absol. Aceton zu. Nach 1 h bei gleicher Temp. wurde mit 15 ml Eiswasser versetzt. Das dabei ausfallende Diphenyldisulfid wurde abgesaugt und mit wenig Wasser/Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und in wenig Methylenchlorid gelöst. Je 100 mg Substanz wurden auf präparative DC-Platten (20 × 20 cm, belegt mit je 40 g Kieselgel 60 F₂₅₄₊₃₆₆ (Merck)) aufgetragen und mit Benzol/Essigester (98:2) chromatographiert. Die **47** enthaltende Zone (R_F = 0.12) wurde abgeschabt, das Produkt mit Essigester eluiert und aus siedendem *n*-Hexan kristallisiert. 996 mg (80%) **47**, farblose Nadeln, Schmp. 74.5 °C.

(1*rH*, 8*tH*)-9-Chlorsulfonyl-9-azabicyclo[6.2.0]decan-10-on (N-Chlorsulfonyl-(1*rH*, 2*tH*)-1,2-cyclooctancarbolactam (46): ¹H-NMR (CCl₄, 250 MHz): δ = 4.10 (ddd, *J*_{7c,8} = 11.3, *J*_{7t,8} = 4.5, *J*_{1,8} = 3.0 Hz, 1H, 8-H), 3.30 (ddd, *J*_{1,2t} = 12.3, *J*_{1,2c} = 4.5, *J*_{1,8} = 3.0 Hz, 1H, 1-H), 2.52 (m, 1H, 7c-H?), 0.98–2.25 (m, 11H). – IR (CCl₄): 2940, 2862, 1827 (C=O), 1458, 1419 (antisym. SO₂-Streckschw.), 1194 (sym. SO₂-Streckschw.), 1179, 1113 (Schulter), 1090, 1017, 621, 587 (SO₂-Deform.), 560 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 253 (sehr schwach, M⁺ mit ³⁷Cl), 251 (sehr schwach, M⁺ mit ³⁵Cl), 215 (sehr schwach, M⁺ – HCl), 110 (M⁺ – O=C=NSO₂Cl), 95, 82 (Basispeak), 81, 68, 67, 55, 54.

(1*rH*, 8*tH*)-9-Azabicyclo[6.2.0]decan-10-on [(1*rH*, 2*tH*)-1,2-Cyclooctancarbolactam] (47): ¹H-NMR (CCl₄, 250 MHz): δ = 7.54 (s, schwach verbreitert, 1H, 9-H), 3.33 (dt, schwach verbreitert, *J*_{7c,8} = 10.9, *J*_{7t,8} = *J*_{1,8} = 2.1 Hz, 1H, 8-H), 2.73 (dt, schwach verbreitert, *J*_{1,2t} = 12.3, *J*_{1,2c} = *J*_{1,8} = 2.1 Hz, 1H, 1-H), 1.64–2.15 (m, 6H), 1.15–1.59 (m, 4H), 0.83–1.15 (m, 2H). Doppelresonanz: Sättigung von 8-H vereinfacht 1-H zu dd (12.3 und 2.1 Hz); Sättigung von 1-H vereinfacht 8-H zu dd (10.9 und 2.1 Hz). Einstrahlung ins Zentrum (ca. 3190 Hz) des Multipletts von 1.15–1.59 beseitigt die Kopplung *J*_{7c,8}. Einstrahlung ins linke Ende (ca. 3210 Hz) dieses Multipletts beseitigt die Kopplung *J*_{1,2t}. – IR (CCl₄): 3415 (schwach, N–H), 3225 (breit, N–H), 2935, 2860, 1755 (C=O), 1454, 1443, 1380 cm⁻¹. Bei hoher Verdünnung spaltet die C=O-Bande auf: 1768 und 1754 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 153.1150 (M⁺, Intens. 0.2%, ber. für C₉H₁₅NO 153.1154), 110 (M⁺ – HNCO), 82, 81, 68, 67 (Basispeak), 54, 41.

C₉H₁₅NO (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14 Gef. C 70.49 H 9.93 N 9.05

- 1) Neuere Übersichtsartikel: 1^a) L. Ghosez und M. J. O'Donnell in *Pericyclic Reactions*, Vol. 2 (A. P. Marchand und R. E. Lehr Ed.), S. 109–116, Academic Press, New York 1977. – 1^b) D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 37 (1979).
- 2) H. H. Wasserman und L. S. Keller, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1483.
- 3) 3^a) S. Lebedew, *Zh. Fiz. Khim.* **45**, 1357 (1913); *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **45**, 1357 (1913) [*Chem. Abstr.* **9**, 799 (1915)]. – 3^b) A. T. Blomquist und J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 109 (1956). – 3^c) Y. M. Slobodin und A. P. Khitrov, *Zh. Obshch. Khim.* **33**, 153 (1963); *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **33**, 146 (1963). – 3^d) B. Weinstein und A. H. Fenselau, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 368.
- 4) 4^a) E. F. Kiefer und Ch. T. Tanna, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4478 (1969). – 4^b) T. J. Levek und E. K. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1876 (1976).
- 5) 5^a) L. Skattebol und S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4506 (1965). – 5^b) W. R. Moore, R. D. Bach und T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5918 (1969).
- 6) 6^a) D. J. Pasto, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4787. – 6^b) D. J. Pasto und P. F. Heid, *J. Org. Chem.* **47**, 2204 (1982).
- 7) 7^a) W. R. Dolbier jr. und S. H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5028 (1968). – 7^b) S. H. Dai und W. R. Dolbier jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3946 (1972). – 7^c) W. R. Moore, P. D. Mogoless und D. D. Traficante, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4754 (1972).
- 8) E. F. Kiefer und M. Y. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4187 (1968).
- 9) R. Hoffmann und R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1**, 17 (1968).
- 10) J. E. Baldwin, R. H. Fleming und D. M. Simmons, *J. Org. Chem.* **37**, 3963 (1972).
- 11) 11^a) O. Ermer, *Angew. Chem.* **86**, 672 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 604 (1974). – 11^b) M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **29**, 29 (1975). – 11^c) O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- 12) 12^a) J. Leitich, *Angew. Chem.* **88**, 416 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 372 (1976). – 12^b) R. Huisgen und F. P. Gamba, *Chem. Ber.* **115**, 2242 (1982); *Tetrahedron Lett.* **23**, 55 (1982).
- 13) H. Jendralla, *Chem. Ber.* **115**, 201 (1982).
- 14) H. Jendralla, *Tetrahedron* **39**, 1359 (1983).
- 15) J. Leitich, *Tetrahedron* **38**, 1303 (1982).
- 16) U. Holle Andrews, J. E. Baldwin und M. W. Grayston, *J. Org. Chem.* **47**, 287 (1982).
- 17) 17^a) R. Montaigne und L. Ghosez, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 221 (1968). – 17^b) R. Montaigne, *Dissertation*, Univ. Löwen 1968.
- 18) J. Marchand-Byrnaert und L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2870 (1972).

- 19) L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, L. K. Read und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4639 (1973).
- 20) J. Clardy, L. K. Read, M. J. Broadhurst und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2904 (1972).
- 21) M. Bertrand und J.-L. Gras, *Tetrahedron* **30**, 793 (1974).
- 22) 22a) W. Weyler jr., W. G. Duncan und H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6187 (1975); **94**, 1027 (1972). — 22b) H. W. Moore und M. D. Gheorghiu, *Chem. Soc. Rev.* **10**, 289 (1981).
- 23) 23a) L. H. Sutcliffe und S. M. Walker, *J. Phys. Chem.* **71**, 1555 (1967). — 23b) I. Fleming und D. H. Williams, *Tetrahedron* **23**, 2747 (1967).
- 24) J. Bouquant, J. Chucho, O. Convert und B. Furth, *Org. Magn. Reson.* **12**, 5 (1979).
- 25) E. J. Moriconi und P. H. Mazzocchi, *J. Org. Chem.* **31**, 1372 (1966).
- 26) 26a) L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, Chee-man Lee und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4647 (1973). — 26b) L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, Chee-man Lee und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 630 (1972). — 26c) L. A. Paquette und M. J. Broadhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 632 (1972).
- 27) 27a) K. D. Barrow und T. M. Spotswood, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3325. — 27b) H. B. Kagan, J.-J. Basselier und J.-L. Luche, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 941.
- 28) 28a) K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **84**, 313 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 332 (1972). — 28b) S. G. Davies, P. F. Newton und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** **1977**, 1371. — 28c) R. P. Corbally, M. J. Perkins, A. S. Carson, P. G. Laye und W. V. Steele, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 778. — 28d) I. Heise, J. Leitich, G. Schomburg und H. Sprintschnik, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3553. — 28e) R. Todeschini und G. Favini, *J. Mol. Struct.* **64**, 47 (1980).
- 29) 29a) E. J. Corey und J. I. Shulman, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3655. — 29b) T. Aratani, Y. Nakanisi und H. Nozaki, *Tetrahedron* **26**, 4339 (1970). — 29c) D. Bellus, H.-Ch. Mez, G. Rihs und H. Sauter, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5007 (1974). — 29d) G. Bianchi und D. Maggi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** **1976**, 1030. — 29e) P. F. Newman und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1979**, 3072. — 29f) P. F. Newman und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans* **1** **1979**, 3077.
- 30) 30a) R. Noyori, H. Inoue und M. Kato, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1695. — 30b) K. T. Burgoine, S. G. Davies, M. J. Peagram und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1974**, 2629. — 30c) H.-D. Martin und E. Eisenmann, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 661. — 30d) A. J. Bridges und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1975**, 2264. — 30e) H. Shinozaki, S. Arai und M. Tada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 821 (1976).
- 31) A. Roussel, W. Dumont, E. Cossement, Dissertationen, Univ. Löwen 1970, 1972, 1973; zitiert in Lit. 1a) S. 94–102.
- 32) R. Wheland und P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4003 (1973).
- 33) K. B. Becker und M. K. Hohermuth, *Helv. Chim. Acta* **65**, 229 (1982).
- 34) 34a) J. Leitich, *Tetrahedron Lett.* **21**, 3025 (1980). — 34b) P. G. Gassman und H. P. Benecke, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1089. — 34c) P. G. Gassman, H. P. Benecke und T. J. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1649.
- 35) K. Alder und O. Ackermann, *Chem. Ber.* **90**, 1697 (1957).
- 36) D. J. Pasto, P. F. Heid und S. E. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3676 (1982).
- 37) T. L. Jacobs, J. R. McClenon und O. J. Musico jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6038 (1969).
- 38) H. N. Cripps, J. K. Williams und W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2723 (1959).
- 39) Reviews über Diradikale: 39a) R. G. Bergman in *Free Radicals*, Vol. I, Kap. 5, Ed. J. K. Kochi, Wiley, London, New York 1973. — 39b) H. D. Martin, *Nachr. Chem. Techn.* **22**, 412 (1974). — 39c) M. R. Mazur und J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2217 (1982).
- 40) 40a) M. C. Flowers und H. M. Frey, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **260**, 424 (1961). — 40b) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Second Ed., Wiley, New York 1976.
- 41) 41a) J. M. Simpson und H. G. Richey jr., *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2545. — 41b) R. K. Lustgarten und H. G. Richey jr., *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6393 (1974). — 41c) W. Kirmse und H.-R. Murawski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 122. — 41d) W. Kirmse und M. Zeppenfeld, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 124.
- 42) 42a) H. M. Frey und R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 103 (1969). — 42b) K. D. King und R. D. Goddard, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 109 (1975). — 42c) R. K. Solly und E. N. Cain, *Int. J. Chem. Kinet.* **8**, 563 (1976). — 42d) E. P. Quero, J. C. Ferrero und E. H. Staricco, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 338 (1977).
- 43) M. Bertrand und Ch. Santelli-Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1800.
- 44) 44a) T. Schaefer und T. Yonemoto, *Can. J. Chem.* **42**, 2318 (1964). — 44b) J. K. Williams, D. W. Wiley und B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2210 (1962).

- 45) N. Nakagawa, S. Saito, A. Suzuki und M. Itoh, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1003.
46) J. J. Gajewski und W. A. Black, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 899.
47) J. F. Cordes und H. Günzler, *Chem. Ber.* **92**, 1055 (1959).
48) T. L. Jacobs, E. G. Teach und D. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6254 (1955).
49) ^{49a)} H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 597 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 556 (1969). – ^{49b)} E. C. Keung und H. Alper, *J. Chem. Educ.* **49**, 97 (1972). – ^{49c)} R. E. Lehr und A. P. Marchand in *Pericyclic Reactions*, Vol. 1, S. 29–31, Academic Press, London 1977. – ^{49d)} W. Oppolzer und V. Snieckus, *Angew. Chem.* **90**, 506 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 476 (1978).
50) K. Kraft und B. Koltzenburg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4723.
51) H. Jendralla, *Chem. Ber.* **115**, 220 (1982).
52) ^{52a)} A. Nickon, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1190 (1955). – ^{52b)} A. J. Bridges und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2264.
53) Vgl. Lit. ⁵⁰⁾ mit K. Kraft und B. Koltzenburg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4357.
54) D. C. England, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2205 (1961).
55) E. Koerner von Gustorf und D. V. White, unveröffentlicht, zit. in Lit. ^{49a)}, S. 604.
56) ^{56a)} R. K. Hill, J. W. Morgan, R. V. Shetty und M. E. Synerholm, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4201 (1974). – ^{56b)} V. Garsky, D. F. Koster und R. T. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4207 (1974).
57) ^{57a)} Ch. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner und J. R. Wiseman, *Angew. Chem.* **85**, 302 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 312 (1973). – ^{57b)} M. B. Robin, G. N. Taylor, N. A. Kuebler und R. D. Bach, *J. Org. Chem.* **38**, 1049 (1973).
58) R. Sustmann, M. Böhm und J. Sauer, *Chem. Ber.* **112**, 883 (1979).
59) ^{59a)} W. K. Chwang, A. J. Kresge und J. R. Wiseman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6972 (1979); 1564 (1976). – ^{59b)} P. J. Kropp, *Mol. Photochem.* **9**, 39 (1978/1979). – ^{59c)} J. A. Marshall und H. Faubl, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 948 (1970). – ^{59d)} A. Marshall, *Acc. Chem. Res.* **2**, 33 (1969).
60) T. Clerc, R. Pretsch und S. Sternhell, ¹³C-Kernresonanz-Spektroskopie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1973.
61) D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).
62) R. Criegee und G. Reinhardt, *Chem. Ber.* **101**, 102 (1968).
63) K. G. Untch und D. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4501 (1965).
64) R. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 111 (1963).
65) A. C. Cope und R. D. Bach, *Org. Synth.* **49**, 39 (1967).
66) S. Hoff, L. Brandsma und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 916 (1968).
67) L. Skattebol und S. Solomon, *Org. Synth.* **49**, 35 (1969).
68) G. Wittig und U. Schöllkopf, *Org. Synth.* **40**, 66 (1960).
69) G. Wittig und D. Wittenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 1 (1957).

[270/82]