

Notizen

Synthese von 1-(Fluormethyl)-, 1-(Fluorformyl)- und 1-Cyanbicyclo[2.2.2]oct-2-enen

Wolfgang Eichel, Ulf Hampe und Peter Boldt*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 18. Juli 1983

Synthesis of 1-(Fluoromethyl)-, 1-(Fluoroformyl)-, and 1-Cyanobicyclo[2.2.2]oct-2-enes

1-(Difluoromethyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-ene [1-(difluoromethyl)-bco, **8**], 1-(trifluoromethyl)-bco (**9**), and 1-(fluoroformyl)-bco (**10**) were prepared by reacting 1-formyl-bco (**5**) or 1-carboxy-bco (**6**) with sulfur tetrafluoride. 1-(Hydroxymethyl)-bco (**2**) yields under rearrangement 1-fluorobicyclo[3.2.2]non-6-ene (**1**), so 1-(fluoromethyl)-bco (**7**) was synthesized by S_N2 reaction with **4**. 1-Cyano-bco (**18**) was build up in a six step synthesis starting with 4-cyano-3-(diethylamino)-cyclohexene (**12**).

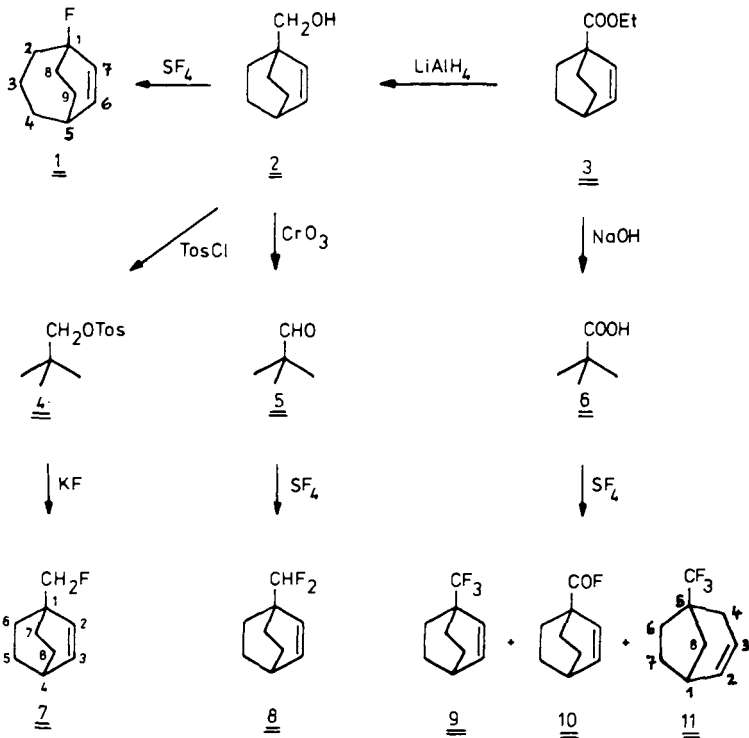
Der Einfluß polarer und sterischer Faktoren sowie von Bindungsstärken auf die Geschwindigkeit bzw. Regioselektivität radikalischer Additionen an Alkene war in der letzten Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Bei Additionen an Alkene des Typs $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{X}$ ließ sich keine Korrelation der Regioselektivität der (irreversiblen) Addition von Dicyanmethyl-Radikalen mit polaren Substituenten-Parametern der Gruppe X feststellen¹⁾.

Als mögliche Ursachen wurden p-p-Homokonjugation und/oder Hyperkonjugation im Zwischenprodukt-Radikal diskutiert. Da auch in anderen Fällen^{2,3)} der Einfluß derartiger Effekte auf die Regioselektivität der Additionsreaktion nicht ausgeschlossen werden kann, schien es uns von Interesse, radikalische Additionen an Bicyclooctenen durchzuführen, die an einem Brückenkopfatom Substituenten unterschiedlicher Polarität aber ähnlicher Raumerfüllung aufweisen. Bei diesen Alkenen sollten aufgrund der festgelegten sterischen Verhältnisse Homo- und Hyperkonjugation im Zwischenprodukt-Radikal ausgeschlossen werden können. Besonders geeignet schienen uns die Bicyclooctene **7–10** und **18**, über deren Synthese hier berichtet wird.

Fluor läßt sich durch O/F-Austausch mit Schwefeltetrafluorid in organische Moleküle einführen⁴⁾. Zur Darstellung von **7–10** planten wir daher die Umsetzung von Schwefeltetrafluorid mit **2, 5** und **6**, die auf den im Formelschema gezeigten Wegen aus **3**⁵⁾ zugänglich sind bzw. zugänglich sein sollten.

Die Umsetzung von **2**⁶⁾ mit Schwefeltetrafluorid gab jedoch nach 3 Stunden bei Raumtemperatur in wasserfreiem Methylenchlorid mit 70% Ausbeute **1**. Offenbar findet selbst unter diesen milden Reaktionsbedingungen säurekatalysierte Abspaltung der Hydroxygruppe und anschließende Wagner-Meerwein-Umlagerung statt. Die Struktur von **1** geht vor allem aus dem Massen- und ¹³C-NMR-Spektrum hervor. Im Massenspektrum finden sich das Molekül-Ion sowie Fragment-Ionen, die durch Abspaltung der Ethano- und Propanobrücke (Basispeak) entstanden sein können. Im ¹³C-NMR findet man die Signale der für **1** zu erwartenden Anzahl sekundärer, quartärer sowie olefinischer C-Atome, und zwar mit ¹J_{CF}-Kopplung für ein quartäres, ²J_{CF}-

Kopplung für zwei sekundäre und ein olefinisches C-Atom und $^3J_{CF}$ -Kopplung für zwei sekundäre C-Atome.



Zur Vermeidung der Umlagerung sollte das Fluor durch nucleophile Substitution des Tosylates von **4** eingeführt werden. Hierbei handelt es sich allerdings um eine S_N2 -Reaktion in einer neopentylähnlichen Stellung.

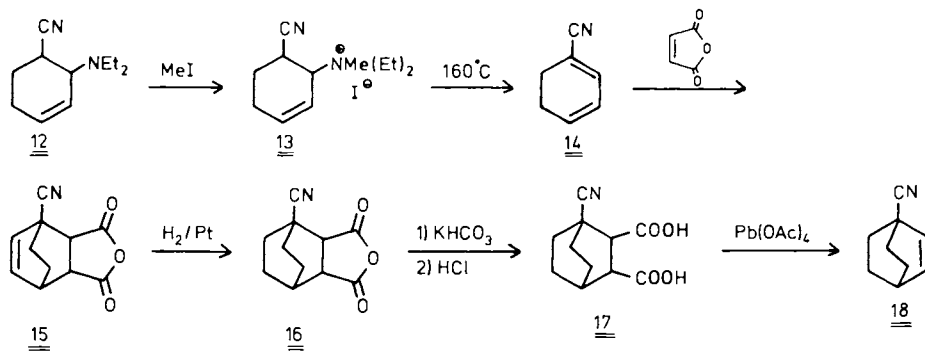
Versuche mit Kaliumfluorid/[18]-Krone-6 blieben erfolglos. Doch ließ sich **7** schließlich, wenn auch in geringer Ausbeute (24%), durch Erhitzen von **4** mit Kaliumfluorid in wasserfreiem Diethylenglycol auf ca. $150^\circ C$ gewinnen.

Die Darstellung von **8** gelang durch Umsetzung von **5** mit Schwefeltetrafluorid bei Raumtemperatur mit 32% Ausbeute. **5** wurde durch Oxidation von **2** mit dem Chromtrioxid/Pyridin-Komplex⁷⁾ in Pyridin hergestellt.

Für die Synthese von **9** erwies es sich als günstig, Schwefeltetrafluorid sehr lange (13 Tage) bei relativ niedriger Temperatur ($95^\circ C$) auf **6** in *n*-Pentan einwirken zu lassen. Man erhielt auf diese Weise 30% **9** und 59% **10**, die durch Destillation getrennt werden konnten. Durch Verwendung von Katalysatoren (BF_3 oder TiF_4 ⁴⁾) und/oder höhere Reaktionstemperaturen ließ sich das Produktverhältnis nicht zugunsten von **9** verschieben. Bei Verwendung von Methylenechlorid als Lösungsmittel konnte durch präparative Gaschromatographie die erste Destillat-Fraktion in **9** und eine Verbindung getrennt werden, bei der es sich aufgrund der spektroskopischen Befunde im wesentlichen um Verbindung **11** handelt. So finden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum wie für **11** zu erwarten Signale für je ein quartäres C-Atom mit $^1J_{CF}$ -Kopplung, $^2J_{CF_3}$ -Kopplung und ohne Fluorkopplung, drei sekundäre C-Atome mit $^3J_{CF}$ -Kopplung, ein sekundäres C-Atom ohne Fluorkopplung sowie zwei olefinische tertiäre C-Atome. **11** könnte durch Protonierung von **9** in 2-Stellung,

Wagner-Meerwein-Umlagerung (C-8 von C-4 nach C-3) und anschließender Protonabspaltung entstanden sein.

18 ließ sich auf dem im Formelschema gezeigten Weg gewinnen. **12**⁸⁾ lieferte mit Methyljodid **13** (90%), das durch Erhitzen auf 160°C mit 85% das Dien **14**⁹⁾ gab. Erhitzen des Hydrochlorids des Nitrils **12** gab im Gegensatz zum Ester⁵⁾ nur sehr geringe Mengen **14**. Die Diels-Alder-Reaktion von **14** mit Maleinsäureanhydrid verlief glatt mit 90%. Hydrierte man das erhaltene **15** vorsichtig mit Platin als Katalysator in Aceton als Lösungsmittel, so konnte man **16** in guter Ausbeute (89%) gewinnen, ohne daß eine Hydrierung der Nitrilgruppe beobachtet wurde. Hydrolyse von **16** mit wäßrigem Kaliumhydrogencarbonat lieferte **17** (92%), dessen oxidative Decarboxylierung mit Bleitetraacetat schließlich **18** gab (30%).



Über die Ergebnisse der radikalischen Additionen an **7–9** und **10** wird später berichtet.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und des *Landes Niedersachsen* gefördert.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – Präparative Gaschromatographie (GC): Gerät APG 402 der Firma Dr. Hupe Apparatebau, Karlsruhe, 2-m-Metallsäule, Ø 1 cm, 20% Silicon OV 17 auf Chromosorb W AW DMCS. – Analytische GC: Hewlett-Packard, 5700 A, 2-m-1,4"-Glassäule mit 4% Silicon OV 17 auf Chromosorb W AW DMC. – Die Fluorierungen mit Schwefeltetrafluorid wurden in einer 500-ml-Monell-Metallbombe durchgeführt. – NMR: Varian T 60 und XL 100, Bruker HFX 90 und WM 250 (¹H); Jeol 60 HL, Varian XL 100 (¹⁹F); Varian CFT 20, Bruker MFX 90 (¹³C). – Interne Standards (0 ppm) für ¹H- und ¹³C-NMR: Tetramethylsilan, externer Standard für ¹⁹F-NMR: Trichlorfluormethan. Das Lösungsmittel für alle NMR-Spektren war CDCl₃, soweit nicht anders angegeben.

1-Fluorbicyclo[3.2.2]non-6-en (**1**): Man hielt 10.0 g (72 mmol) **2**⁶⁾ und 25.0 g (0.24 mol) Schwefeltetrafluorid in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan 3 h bei Raumtemp., blies das überschüssige Schwefeltetrafluorid ab, rührte nach Zusatz von ca. 10 g Natriumfluorid 30 min und versetzte mit überschüssigem, gesättigtem, wäßrigem Natriumhydrogencarbonat. Aus der gewaschenen und getrockneten organischen Phase konnte man mit präparativer GC (100°C) 7.0 g (50 mmol) **1** (70%) abtrennen. – ¹³C-NMR: δ = 21.3 und 22.5 (2d, CH₂, ³J_{CF} = 13.4 Hz, C-3 und -9), 29.1 (s, CH₂, C-4), 31.4 (s, CH, C-5), 32.9 und 36.2 (2d, CH₂, ²J_{CF} = 22.0 Hz, C-2 und -8), 94.9 (d, CH, ¹J_{CF} = 121.8 Hz, C-1), 132.0 (d, CH, ³J_{CF} = 12.2 Hz, C-6), 136.6 (d, CH,

$^2J_{CF} = 29.3$ Hz, C-7). – ^{19}F -NMR: $\delta = 135.5$ (s). – MS (24 eV): $m/e = 140$ (17%, M^+), 112 (30, $M - C_2H_4$), 97 (100, $M - C_3H_6$).

$C_9H_{13}F$ (140.2) Ber. C 77.10 H 9.35 F 13.55 Gef. C 77.15 H 9.17 F 13.60

1-(Fluormethyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en (7): Man löste 6.0 g (102 mmol) trockenes Kaliumfluorid bei 50°C in 50 ml trockenem Diethylenglycol, versetzte mit 20.0 g (68.4 mmol) **4**⁶⁾ und erhitzte bei ca. 0.1 bar auf 140–160°C. Das Destillat wurde nach Zusatz von Ether mit Wasser gewaschen und getrocknet (Natriumsulfat). Nach Destillation erhielt man 2.3 g (16.4 mmol) **7** (24%) vom Sdp. 50°C/13 mbar. – 1H -NMR: $\delta = 1.0$ –1.7 (m, 8H, CH_2), 2.5 (m, 1H, CH), 4.40 (d, $^2J_{HF} = 48$ Hz, 2H, CH_2F), 6.0–6.2 (m, 2H, =CH). – ^{13}C -NMR: $\delta = 25.96$ (s, CH_2 , C-5, -8), 27.49 (d, CH_2 , $^3J_{CF} = 4.84$ Hz, C-6, -7), 30.15 (s, CH, C-5), 38.34 (d, quart. C, $^2J_{CF} = 18.40$ Hz, C-1), 88.98 (d, CH_2 , $^1J_{CF} = 170.38$ Hz, CH_2F), 132.98 (d, CH, $^3J_{CF} = 5.76$ Hz, C-2), 134.81 (s, =CH, C-3). – ^{19}F -NMR: $\delta = 222.3$ (t, $J_{HF} = 48$ Hz). – MS (24 eV): $m/e = 140$ (10%, M^+), 120 (8, $M - HF$), 112 (80, $M - C_2H_4$), 79 (100, $M - C_2H_4$, CH_2F).

$C_9H_{13}F$ (140.2) Ber. C 77.10 H 9.35 F 13.55 Gef. C 77.20 H 9.36 F 13.5

Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-1-carbaldehyd (5): Eine Suspension des Chromtrioxid-Pyridin-Komplexes⁷⁾ aus 38.0 g (0.38 mol) Chromtrioxid und 440 ml trockenem Pyridin versetzte man mit 17.5 g (0.13 mol) **2** in 600 ml trockenem Pyridin, nach 120 min¹⁰⁾ bei Raumtemp. mit Wasser und destillierte mit Wasserdampf. Das Destillat wurde ausgeethert und die Etherphase nach Zusatz von etwas Hydrochinon so lange mit Wasser gewaschen, bis das Pyridin entfernt war. Nach Trocknen und Destillation erhielt man 6.7 g **5** (38%) vom Sdp. 55°C/8–9 mbar. 1H -NMR: $\delta = 1.0$ –2.0 (m, 8H, CH_2), 2.6 (m, 1H, CH), 6.5 (m, 2H, $CH=CH$), 9.7 (s, 1H, CHO). – MS (24 eV): $m/e = 136$ (5%, M^+), 108 (58, $M - C_2H_4$), 107 (38, $M - CHO$), 79 (100, $M - C_2H_4$, CHO).

$C_9H_{12}O$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 O 11.75 Gef. C 79.42 H 8.93 O 11.83

1-(Difluormethyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en (8): Man hielt ein Gemisch von 3.0 g (22 mmol) **5**, 23 g (0.22 mmol) Schwefeltetrafluorid und 120 ml *n*-Pentan 45 h bei Raumtemp. und rührte nach Abblasen des überschüssigen Schwefeltetrafluorids 1 h mit ca. 10 g Natriumfluorid. Nach Waschen mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat, Wasser und Trocknen erhielt man durch fraktionierte Destillation 1.1 g **8** (32%) vom Sdp. 25°C/2 mbar. – 1H -NMR: $\delta = 1.0$ –1.8 (m, 8H, CH_2), 2.6 (m, 1H, CH), 5.70 (t, $^2J_{HF} = 56$ Hz, 1H, CHF_2), 6.0–6.6 (m, 2H, $CH=CH$). – ^{13}C -NMR: $\delta = 25.28$ (breites s, CH_2 , C-5, -8), 30.08 (s, CH, C-4), 43.30 (t, quart. C, $^2J_{CF} = 19.2$ Hz, C-1), 119.37 (t, CH, $^1J_{CF} = 242.3$ Hz, CHF_2), 129.72 (t, CH, $^3J_{CF} = 4.7$ Hz, C-2), 135.44 (s, CH, C-3). – ^{19}F -NMR: $\delta = 125.4$ (d, $^2J_{FH} = 56.4$ Hz, CHF_2). – MS (24 eV): $m/e = 158$ (25%, M^+), 130 (100, $M - C_2H_4$), 79 (100, $M - C_2H_4$, CHF_2).

$C_9H_{12}F_2$ (158.2) Ber. C 68.33 H 7.65 F 24.02 Gef. C 68.45 H 7.69 F 23.60

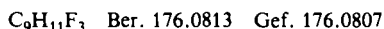
1-(Trifluormethyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en (9) und *Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-1-carbonylfluorid* (10): 10.0 g (65 mmol) frisch sublimierte Carbonsäure **6**¹¹⁾ und 50.0 g (0.46 mol) Schwefeltetrafluorid in 100 ml wasserfreiem *n*-Pentan hielt man 13 d bei 95°C. Nach Abblasen des überschüssigen Schwefeltetrafluorids, Rühren mit ca. 10 g Natriumfluorid (1 h), Waschen mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat sowie Wasser und Trocknen wurde fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: 3.4 g (30%) **9**, Sdp. 33°C/16 mbar. – 1H -NMR: $\delta = 1.1$ –2.0 (m, 8H, CH_2), 2.60 (m, 1H, CH), 6.0–6.6 (m, 2H, $CH=CH$). – ^{13}C -NMR: $\delta = 24.97$ (breites s, CH_2 , C-5 u. -8), 29.56 (s, CH, C-4), 42.95 (q, quart. C, $^2J_{CF} = 26.9$ Hz, C-1), 128.71 (q, quart. C, $^1J_{CF} = 278.3$ Hz, CF_3), 128.93 (q, CH, $^3J_{CF} = 2.7$ Hz, C-2), 135.62 (s, C-3). – ^{19}F -NMR: $\delta = 76.69$ (s). – MS (24 eV): $m/e = 176$ (12%, M^+), 148 (62, $M - C_2H_4$), 79 (100, $M - C_2H_4$, CF_3).

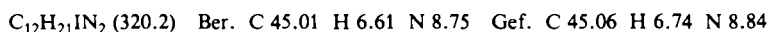
$C_9H_{11}F_3$ (176.2) Ber. C 61.36 H 6.29 F 32.35 Gef. C 61.39 H 6.10 F 32.6

2. Fraktion: 6.0 g (59%) **10**, Sdp. 57 °C/17 mbar. – IR (Film): 1830 cm⁻¹ (COF). – ¹H-NMR: δ = 1.35, 1.52, 1.65, 1.89 (4 m, 8H, CH₂), 2.66 (m, 1H, H-4), 6.37 (m, 2H, H-2, -3). – ¹⁹F-NMR: δ = 77.23 (s). – MS (24 eV): *m/e* = 154 (10%, M⁺), 126 (100, M – C₂H₄), 79 (90, M – C₂H₄, – COF).

5-(Trifluormethyl)bicyclo[3.2.1]oct-2-en (**11**): Führt man die Umsetzung von **6** mit Schwefel-tetrafluorid wie oben beschrieben, jedoch mit Methylenchlorid als Lösungsmittel, durch¹²), so ließen sich aus der 1. Destillatfraktion mit präparativer GC (100 °C) ca. 2 g¹³) (ca. 20%) einer Substanz mit höherer Retentionszeit als **9** abtrennen, bei der es sich im wesentlichen um **11** handelt: ¹H-NMR: δ = 1.28–2.15 (m, 8H, CH₂), 2.58 (m, 1-H), 5.44, 5.92 (2m, 2 × 1H, =CH). Eine ca. 10proz. Verunreinigung von **11** ist an zwei Signalen (m) im Alken-H-Bereich bei δ = 6.19 und 6.38 zu erkennen. – ¹³C-NMR: δ = 30.52 (q¹⁴), CH₂, ³J_{CF} = 1.4 Hz), 35.10 (s, CH₂, C-7), 35.29 (q¹⁴), CH₂, ³J_{CF} = 2.16 Hz), 36.29 (q¹⁴), CH₂, ³J_{CF} = 2.45 Hz), 36.21 (s, CH, C-1), 47.88 (q, quart. C, ²J_{CF} = 26.47 Hz, C-5), 126.97, 133.92 (2s, CH, C-3 u. -2), 129.19 (q, quart. C, ¹J_{CF} = 278.42 Hz, CF₃). – MS (70 eV): *m/e* = 176 (48%, M⁺), 148 (17, M – C₂H₄), 147 (47, M – C₂H₃), 146 (26, M – C₂H₆), 134 (100), 127 (25), 107 (23, M – CF₃).

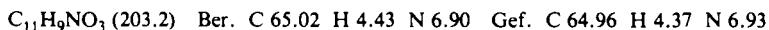


(6-Cyan-2-cyclohexen-1-yl)diethylmethylammonium-iodid (**13**): Man vereinigte die Lösungen von 267.0 g (1.5 mol) 4-Cyan-3-(diethylamino)cyclohexen (**12**)⁸⁾ in 280 ml Acetonitril und 256.0 g (1.8 mol) Methyljodid in 125 ml Acetonitril, kochte 1.5 h unter Rückfluß und ließ 12 h bei Raumtemp. stehen. Der Filtrationsrückstand lieferte nach Waschen mit Essigester und Trocknen 432.0 g (1.35 mol) **13** (90%) vom Schmp. 159–161 °C (aus Methanol, Zers.). – IR (KBr): 22.40 (CN), 1640 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (D₂O, TMS externer Standard): δ = 1.38 (t, *J* = 7 Hz; 6H, CH₂CH₃), 2.25 (m; 4H, CH₂), 3.05 (s; 3H, CH₃), 3.52 (q, *J* = 7 Hz; CH₂CH₃), 3.1–4.0 (m; CH), 5.9 und 6.6 (m, 2 × 1H, 2 =CH).



1,3-Cyclohexadien-1-carbonitril (**14**): 411.0 g (1.29 mol) trockenes **13** erhitze man bei ca. 0.9 bar auf 160–170 °C, bis alles geschmolzen war. Bei weiterer Reduktion des Druckes auf ca. 20 mbar erhielt man 122 g Destillat, das nach Rektifizieren 115.1 g (1.1 mol) **14** (85%) vom Sdp. 76–78 °C/16 mbar (Lit.⁹⁾ 66–88 °C/20 mbar) lieferte. – IR (Film): 3082, 2940, 2875, 2825 (CH), 2205 (C≡N), 1560 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 2.40 (s, 4H, CH₂), 6.0–6.2 (m, 2H, =CH), 6.7 (m, 1H, =CH).

1-Cyanbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**15**): 150.0 g (1.41 mol) **14** und 141.0 g (1.44 mol) Maleinsäureanhydrid erhitze man in 150 ml Xylol je 0.5 h auf 100 und 170 °C. Das Rohprodukt lieferte nach Umkristallisieren aus Chloroform 260.0 g (1.28 mol) **15** (90%) vom Schmp. 195 °C (sublimiert bei 0.03 mbar/170 °C). – IR (KBr): 2229 (CN), 1840 (C=C), 1870, 1780 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.3–2.4 (m, 4H, CH₂), 3.30 (m, 1H, 4-H), 3.86 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H, 3-H), 3.54 (d, d, *J*₁ = 9.8, *J*₂ = 3.5 Hz, 1H, 2-H), 6.3–6.7 (m, 2H, =CH). – MS (70 eV): *m/e* = 203 (2%, M⁺), 176 (1, M – HCN), 132 (44, M – HCN, – CO₂), 104 (M – HCN, – CO₂, – CO), 76 (48).



1-Cyanbicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**16**): Man hydrierte 62.0 g (0.31 mol) **15** mit 450 mg Platindioxid in 300 ml Aceton bei Raumtemp. und 3 bar bis zur Aufnahme von 0.32 mol Wasserstoff und filtrierte die siedende Lösung. Aus dem Filtrat kristallisierten 55.5 g (0.271 mol) **16** (89%) vom Schmp. 240–243 °C (sublimiert bei 0.03 mbar/180 °C). – IR (KBr): 2940, 2870 (CH), 2245 (CN), 1870, 1780 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR ([D₆]Dimethylsulfoxid):

$\delta = 1.4 - 2.4$ (m, 8H), 3.30 (m, 1H, 4-H), 3.4 - 3.85 (m, 2H). - MS (70 eV): $m/e = 205$ (7%, M^+), 161 (13, $M - CO_2$), 133 (65, $M - CO_2, - CO$), 105 (100), 78 (48).

$C_{11}H_{11}NO_3$ (205.2) Ber. C 64.39 H 5.37 Gef. C 64.52 H 5.40

1-Cyanbicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäure (17): Man erwärmte 118.7 g (0.58 mol) **16** in 579 ml 20proz. wäßrigem Kaliumhydrogencarbonat, bis sich alles gelöst hatte und säuerte bei Raumtemp. vorsichtig mit 93 ml (1.15 mol) konz. Salzsäure an. Dabei kristallisierten 118.2 g (0.53 mol) **17** (92%) aus. **17** liefert beim Erhitzen wieder **16**. Auf eine Reinigung wurde deshalb verzichtet. - IR (KBr): 3200 (OH), 2950, 2875 (CH), 2255 (CN), 1725 cm^{-1} (CO). - 1H -NMR ($[D_6]j$ Dimethylsulfoxid): $\delta = 1.5 - 2.3$ (m, CH_2), 2.8 - 3.3 (m, CH). - MS (70 eV, 80°C, Direkt-einlaß): $m/e = 223$ (6%, M^+), 206 (11, $M - OH$), 162 (43, $M - OH, - CO_2$), 133 (60, $M - OH, - CO_2, - CHO$), 105 (100), 78 (51).

Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-1-carbonitril (18): Man versetzte unter Rühren 22.3 g (0.10 mol) wasserfreies **17**, 150 ml wasserfreies Benzol und 12 ml wasserfreies Pyridin mit 17.0 g (0.11 mol) Bleitetraacetat und erwärmte im Stickstoffstrom, bis alles gelöst war. Nach Abnahme der Kohlendioxid-Entwicklung erhitzte man 2 h unter Rückfluß, wusch nach Filtrieren die organische Phase mit 2 N HCl und wäßrigem Natriumhydrogencarbonat und trocknete mit Natriumsulfat. Destillation lieferte 4.0 g (30 mmol) **18** (30%) vom Sdp. 70°C/0.1 mbar, Schmp. 42 - 43°C. - IR ($CDCl_3$): 3060, 2945, 2960, 2905, 2872 (CH), 2255 (CN), 1610 cm^{-1} (C=C). - 1H -NMR: $\delta = 1.1 - 2.1$ (m, 8H, CH_2), 2.32 (m, 1H, 4-H), 6.1 - 6.5 (m, 2H, =CH). - MS (70 eV): $m/e = 133$ (9%, M^+), 105 (100, $M - C_2H_4$), 78 (29, $M - C_2H_4, - HCN$).

$C_8H_{11}N$ (133.2) Ber. C 81.20 H 8.27 Gef. C 81.26 H 8.47

- 1) M. H. Treder, H. Kratzin, H. Lübbecke, C.-Y. Yang und P. Boldt, J. Chem. Res. **1977**, (S) 165; (M) 2019 - 2005.
- 2) J. M. Tedder und J. C. Walton, Tetrahedron **36**, 701 (1980).
- 3) B. Giese und J. Meixner, Chem. Ber. **114**, 2138 (1981).
- 4) W. R. Hasek, W. C. Schmith und V. A. Engelhard, J. Am. Chem. Soc. **82**, 543 (1970).
- 5) C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss, Helv. Chim. Acta **41**, 1191 (1958).
- 6) W. Kraus und R. Dewald, Liebigs Ann. Chem. **689**, 21 (1965).
- 7) J. R. Holum, J. Org. Chem. **26**, 4814 (1961).
- 8) S. Hünig und H. Kahanek, Chem. Ber. **90**, 238 (1957).
- 9) Asahi Chemical Ind. Co. (Erf. G. Inoue und N. Oshime), Franz. Pat. 1464505 (30. Dez. 1966) [Chem. Abstr. **67**, 63918j (1967)]; D. B. P. 1543979 (11. Nov. 1971).
- 10) Der Verlauf der Oxidation wurde mit GC (130°C) verfolgt. Es mußte unvollständige Umsetzung in Kauf genommen werden, um Überoxidation zu vermeiden.
- 11) F. W. Baker und L. M. Stock, J. Org. Chem. **32**, 3344 (1967).
- 12) Die Bildung von **11** wurde hin und wieder auch bei Verwendung von *n*-Pentan als Lösungsmittel beobachtet, ohne daß die Ursache geklärt werden konnte.
- 13) Der Anteil an **11** schwankte bei verschiedenen Ansätzen. Die angegebenen Werte wurden im Mittel erhalten.
- 14) Die äußeren Banden dieser Quadrupletts waren nicht ganz sicher im Rauschuntergrund zuzuordnen.

[242/83]