

## Notizen

Notiz über die Eliminierung des Halogens aus  
1,4-Dibromtricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan

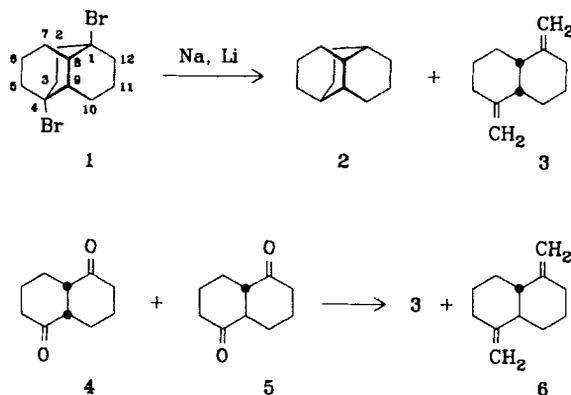
Hartmuth Buding, Bernhard Fuchs und Hans Musso\*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 1. Februar 1985

Notice about the Elimination of Halogen from 1,4-Dibromtricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecane*cis*-1,5-Dimethylenedecalin (**3**) is formed in a Grob-fragmentation by treatment of the title compounds **1** with sodium or lithium.

Beim Versuch, den Kohlenwasserstoff **2** aus der Titelverbindung **1** durch Reduktion mit Natrium oder Lithium in Alkohol zu bekommen, wurde neben wenig **2** als Hauptprodukt ein Diolefin erhalten, dessen spektroskopische und analytische Daten eine Formulierung als *cis*-1,5-Dimethylenedecalin (**3**) nahelegten<sup>1)</sup>. Hier werden die Einzelheiten dazu und ein Beweis durch die unabhängige Synthese von **3** mitgeteilt.



Zunächst wurde das Gemisch aus *cis*- und *trans*-1,5-Decalindion (**4** und **5**, 85:15) nach Wittig mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Butyllithium umgesetzt. Dabei entstand unter den bewährten Bedingungen<sup>2)</sup> in mäßiger Ausbeute ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Dimethylenedecalin **3** und **6**, in dem das gesuchte **3** nur mit 5% enthalten war.

Die Carbonyl-Olefinierung mit dem Zink-Dibrommethan-Titanatetrachlorid-Reagenz von Lombardo-Nozaki<sup>3)</sup> sollte nicht von einer Isomerisierung des *cis*-Dions **4** zum stabileren *trans*-Dion **5** begleitet sein. Tatsächlich lieferte diese Methode in einer Ausbeute von ca.

75% ein Gemisch von **3** und **6** im Verhältnis 65:35, aus dem die beiden reinen Kohlenwasserstoffe durch präparative Gaschromatographie abgetrennt wurden. Das zuerst aus der Säule austretende höher schmelzende *cis*-Isomere stimmte mit dem Eliminierungsprodukt **3** aus **1** überein. Diese Reaktion kann wie die bekannte Bildung von 1,5-Hexadien aus 1,4-Dibromcyclohexan mit Zink als Grobsche Fragmentierung<sup>4)</sup> verstanden werden.

Danksagung und Geräte wie in Lit.<sup>1)</sup>, ausgenommen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Brucker WM 250.

## Experimenteller Teil

### Enthalogenierung von 1,4-Dibromtricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan (**1**)

a) *Mit Natrium*: Eine unter Rückfluß siedende Lösung von 322.1 mg (1.00 mmol) **1** in 25 ml Isopropylalkohol versetzte man nach und nach mit insgesamt 1.2 g Natrium in kleinen Stückchen. Nachdem alles gelöst war, goß man in Wasser und extrahierte mit *n*-Pentan. Das nach Waschen, Trocknen und Abdampfen der Pentanlösung zurückbleibende Öl bestand laut GC (2 m PG-Säule, 100°C) aus drei Produkten im Intensitätsverhältnis 6:2:1 in der Reihenfolge steigender Retentionszeiten. Die präparative Trennung (3 m Säule QF 1, 80°C, Einspritzblock 170°C) lieferte 38 mg (23%) **3** und 1 mg (0.6%) **2**.

b) *Mit Lithium*: Eine Lösung von 322.1 mg **1** in 25 ml trockenem THF wurde unter N<sub>2</sub> mit 100 mg Lithiumfolie unter Rückfluß gekocht und so lange mit *tert*-Butylalkohol versetzt, bis sich alles Li gelöst hatte. Das Rohprodukt zeigte im GC oben vier Produkte im Verhältnis 25:1:25:1. Bei der präparativen Trennung lieferte die schnelle Hauptzone 41 mg (26%) **3**.

*cis*-1,5-Dimethylen-decalin = *cis*-2,7-Dimethylenbicyclo[4.4.0]decan (**3**): Farblose Kristalle vom Schmp. 22–22.5°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>) 3075, 1645, 895 cm<sup>-1</sup> (C=CH<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23–1.45 und 1.73–1.93 (m, je 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.05–2.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=), 2.31–2.41 (m, 2H, –CH–), 4.58–4.62 und 4.66–4.68 (m, je 2H, =CH<sub>2</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18

**3**: Gef. C 88.80 H 11.18 MS 162 (M<sup>+</sup> 100%)

**6**: Gef. C 88.85 H 11.17 MS 162 (M<sup>+</sup> 100%)

*trans*-1,5-Dimethylen-decalin = *trans*-2,7-Dimethylenbicyclo[4.4.0]decan (**6**): Farblose Flüssigkeit, die in der Kühlfalle erstarrt. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3090, 1625, 900, 875 cm<sup>-1</sup> (C=CH<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23–1.50, 1.58–1.72, 1.83–2.05 (je ein m für 4H, 2H, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.28–2.39 (m, 2H, –CH–), 4.60–4.64 und 4.68–4.72 (m, je 2H, =CH<sub>2</sub>).

*Synthese von 3 und 6 mit Lombardos Reagenz*: Zinkpulver wurde mit 2 N HCl, Methanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Damit wurde das Reagenz nach Lit.<sup>3)</sup> hergestellt. Eine Lösung von 0.40 g (2.5 mmol) des Gemisches aus *cis*- und *trans*-1,5-Decalindion (**4** und **5**, 85:15)<sup>5,6)</sup> in 6 ml trockenem Dichlorethan wurde innerhalb von 3 h bei Raumtemp. mit 10 ml eiskaltem Reagenz versetzt und der Ansatz noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach goß man auf halbkonz. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahierte mit *n*-Pentan. Aus dem eingeengten Extrakt erhielt man nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit *n*-Pentan 300 mg eines farblosen Öls (ca. 75%); durch präparative GC wurden wie oben erhalten: 152 mg (0.46 mmol, 36%) **3** und 86 mg (0.25 mmol, 20%) **6**. Rel. Retentionszeiten **3**: 1.00, **6**: 1.39.

- <sup>1)</sup> *H. Buding*, Dissertation, Universität Karlsruhe 1979; *H. Buding*, *B. Deppisch*, *H. Musso* und *G. Snatzke*, Chem. Ber. **118**, 4597 (1985), vorstehend.
- <sup>2)</sup> *W. Trautmann* und *H. Musso*, Chem. Ber. **114**, 982 (1981); *W. Schwarz*, *W. Trautmann* und *H. Musso*, ebenda **114**, 990 (1981).
- <sup>3)</sup> *K. Takai*, *Y. Hotta*, *K. Oshima* und *H. Nozaki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1698 (1980); *L. Lombardo*, Tetrahedron Lett. **41**, 4293 (1982).
- <sup>4)</sup> *C. A. Grob* und *P. W. Schiess*, Angew. Chem. **79**, 1 (1967).
- <sup>5)</sup> *W. S. Johnson*, *C. E. Gutsche* und *D. K. Banerjee*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5464 (1951).
- <sup>6)</sup> Das *cis*-Isomere **4** enthält immer mehr oder weniger *trans*-**5**: *P. Baumann* und *V. Prelog*, Helv. Chim. Acta **14**, 2379 (1958).

[20/85]