

# Bicyclo[6.1.0]nonine

Christina Antony-Mayer und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 10. Mai 1988

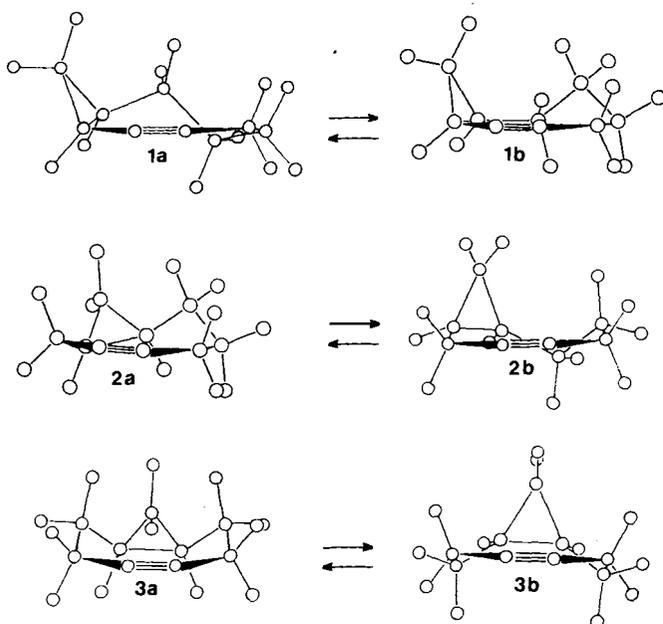
MNDO-Rechnungen zeigen, daß für die drei konstitutionsisomeren *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonine (1–3) jeweils zwei energiearme, zueinander diastereomere Konformere **a** und **b** existieren. Zur experimentellen Überprüfung werden die mit der Selenadiazol-Methode oder durch Dehydrobromierung hergestellten, hoch gespannten Bicyclen mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen auf die Population der Konformere und auf deren wechselseitige Umwandlung durch Inversion der Achtringe untersucht.

## Bicyclo[6.1.0]nonynes

MNDO calculations reveal that two diastereomeric conformations **a** and **b** of low energy exist for each of the three isomeric *cis*-bicyclo[6.1.0]nonynes (1–3). For the experimental proof, the highly strained bicyclic systems, generated by the selenadiazole method or by dehydrobromination, are investigated by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR measurements concerning the population of the conformers and their mutual interconversion by inversion of the eight-membered rings.

Der Einbau einer Dreifachbindung in das *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-Gerüst führt zu drei konstitutionsisomeren Alkinen 1–3 (Schema 1). Nach MNDO-Berechnungen<sup>1–3)</sup> existieren für alle drei Isomeren jeweils zwei diastereomere Konformationen **a** und **b**, die ein relatives Minimum auf der Energiehyperfläche darstellen. Bei *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-2-in (1) und *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-3-in (2) handelt es sich um chirale  $C_1$ -Konformere, deren Enantiomere noch zu berücksichtigen sind; bei *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-in (3) hat man es laut Rechnung mit zwei achiralen  $C_s$ -Konformeren zu tun.

Schema 1



In Abb. 1 sind die berechneten Bildungsenthalpien für die optimierten Geometrien wiedergegeben. Beim Vergleich mit Cyclooctin, das nach der MNDO-Rechnung einen  $\Delta H_f$ -Wert von 37.4 kcal/mol besitzt, fällt auf, daß durch den starren Dreiring an Stelle der flexiblen  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -Kette die

Spannung erhöht wird und konformative Beweglichkeit verloren geht. Zieht man ein einfaches Gruppeninkrement-System zur Abschätzung der Bildungsenthalpien heran<sup>4,5)</sup>, dann wird deutlich, daß die  $\Delta H_f^0$ -Werte in Abb. 1 erheblich höher liegen als es der Summe von Dreiring- und Cyclooctinspannung entspricht; die beiden Ursachen für die in den Bicyclen 1–3 auftretende Spannung verstärken sich also.

Durch Inversion der Achtringe gehen die energieärmeren Konformere **a** in **b** über. Für die Population von **a** und **b** ist bei Vernachlässigung der Entropieunterschiede die Differenz  $\Delta H_f(\text{b}) - \Delta H_f(\text{a})$  entscheidend. Bei 1 und 2 erwartet man bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht **a**:**b** im Verhältnis 79:21 bzw. 95:5. Bei 3 sollte praktisch nurmehr **a** populiert sein; der Anteil von **b** sollte unter 1% liegen.

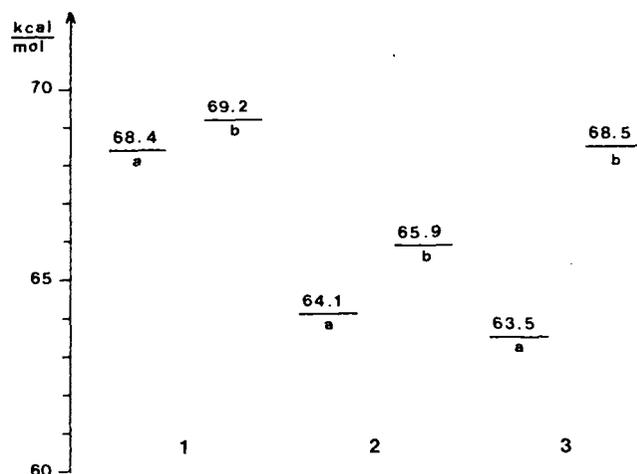


Abb. 1. Nach der MNDO-Methode<sup>1–3)</sup> berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  der *cis*-Bicyclo[6.1.0]alkyne (1 **a**, **b**–3 **a**, **b**)

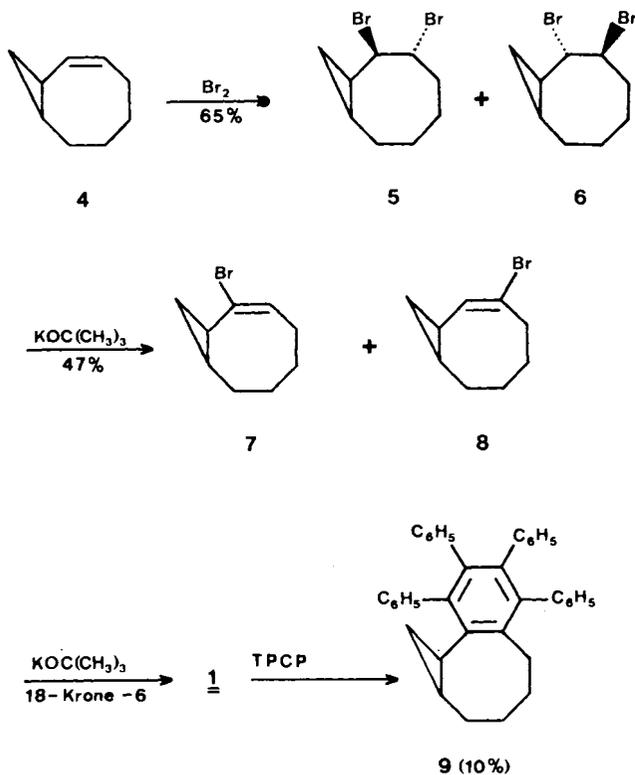
## *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-2-in (1)

Vor kurzem<sup>6,7)</sup> haben wir die Synthese von 1 auf der Basis von Cyclooctanon, Cycloocten oder 1,3-Cyclooctadien beschrieben. *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-on bzw. -3-on stellen

dabei entscheidende Zwischenstufen dar. Zur Einführung der Dreifachbindung muß eine regioselektive Dehydratisierung in den Ketonen stattfinden, was man auf dem Umweg der „Selenadiazol-Methode“ erreichen kann.

Im Rahmen dieser Synthesesequenzen wurde auch *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-2-en (**4**) hergestellt, wodurch die Frage aufgeworfen wird, ob man nicht durch Bromierung von **4** und Dehydrobromierung einfacher zum Ziel kommen kann. Die Addition von elementarem Brom an **4** führt bei  $-5^{\circ}\text{C}$  zu den Stereoisomeren **5** und **6**. Aus sterischen Gründen sollte der Bromangriff an C-2 bevorzugt von der dem Cyclopropan gegenüberliegenden Seite her erfolgen. In Schema 2 mit dem willkürlich ausgewählten Enantiomeren von **4** ist das die *re*-Seite. **6** sollte also das Hauptprodukt sein. Die Integration des Protonenspektrums liefert ein Verhältnis von 1:2. Die HBr-Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat bei  $0-15^{\circ}\text{C}$  führt zu den Enbromiden **7** und **8** im Verhältnis 2.5:1. In siedendem Toluol in Gegenwart von 18-Krone-6 erfolgt aus **7/8** bzw. direkt aus **5/6** mit  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$  die Dehydrobromierung zu *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-2-in (**1**), das mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) zu **9** abgefangen werden kann. Das einheitliche Verhalten von **7** und **8** spricht gegen eine Allen-Bildung. Leider liegen die Ausbeuten mit 8–10% recht niedrig, so daß hier auf eine Isolierung von **1** verzichtet wurde. Zur Reindarstellung von **1** ist also nach wie vor der Syntheseweg über *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-on am geeignetsten<sup>6,7)</sup>.

Schema 2



*cis*-Bicyclo[6.1.0]non-2-in (**1**), ein farbloser Feststoff, der bei  $-18^{\circ}\text{C}$  schmilzt, ist in reiner Form bei Raumtemperatur

nur mäßig beständig, da eine langsame Polymerisation einsetzt.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen, daß bei Raumtemperatur der Achtring einem im Sinn der NMR-Zeitskala schnellen Umklappprozeß  $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$  unterliegt. Vermutlich kommt diese Dynamik erst bei sehr tiefen Temperaturen – ähnlich wie bei Cyclooctin<sup>8,9)</sup> – zum Erliegen, da sich laut MNDO-Rechnung die beiden  $\text{C}_1$ -Konformationen in ihrer Geometrie und in ihrem Energieinhalt nur wenig unterscheiden und die  $\text{CH}_2$ -Kette von C-4 bis C-8 eine hinreichende Beweglichkeit garantiert. Abweichungen in diesem Molekülteil von den optimierten Bindungs- und Torsionswinkeln bewirken nur einen geringen Anstieg in der Energiefunktion.

### *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-3-in (**2**)

Der Kohlenwasserstoff **2** ist ausgehend von 1,3-Cyclooctadien über *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-3-on oder mit besseren Ausbeuten aus 1,5-Cyclooctadien über *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-4-on mit Hilfe der Selenadiazol-Methode zugänglich<sup>4)</sup>. Es ist ein farbloses, gut haltbares Öl, das bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erstarrt. Im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  erkennt man bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale. Die Koaleszenztemperatur im 400-MHz-Protonenspektrum liegt bei ca.  $-15^{\circ}\text{C}$ . Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mißt man scharfe Signale, die auf die beiden Konformeren **a** und **b** zurückgehen. Das durch Integration bestimmte Verhältnis beträgt 4:1. Durch eine Reihe von homonuklearen Entkopplungsexperimenten konnten die chemischen Verschiebungen eindeutig zugeordnet werden (Tab. 1).

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-3-in (**2**): Konformer **a** und **b** bei 213 K, schnelle Äquilibrierung  $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$  bei 294 K ( $\delta$ -Werte, in  $\text{CDCl}_3$ , bez. auf TMS als interner Standard; *cis* und *trans* beziehen sich auf die Stellung zu 1-H)

	C-1/C-8		C-2/C-5		C-3/C-4		C-6/C-7		C-9			
2a	18.8, 20.8	19.8, 20.9	96.9, 97.2	28.5, 31.4	15.5							
2b	16.2, 18.7	17.7, 21.0	91.0, 93.8	22.3, 31.0	3.4							
2a $\rightleftharpoons$ 2b	18.5, 20.3	19.7, 21.0	95.1, 96.3	27.3, 31.6	11.9							
	1-H	2-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H					
		<i>cis</i> <i>trans</i>	<i>syn</i> <i>anti</i>									
2a	1.41	2.46	2.27	2.27	2.10	2.27	2.10	1.77	1.06	0.59	0.10	0.85
2b	0.92	2.78	a	a	a	a	a	a	a	0.92	0.73	0.35
2a $\rightleftharpoons$ 2b	1.30	2.56	2.32	2.17	2.07	2.17	2.07	1.86	1.43	0.72	0.32	0.72

a) Verdeckt.

In der Konformation **2b** kommen sich Dreiring und Dreifachbindung sehr nahe. Der mittlere Abstand zwischen C-3, -4 und C-9 beträgt bei **2a** 3.84 und bei **2b** 3.33 Å. Als Folge der sterischen Kompression beobachtet man bei diesen C-Atomen eine Hochfeldverschiebung; mit  $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 12.1$  ppm ist der Effekt an C-9 am größten. Interessanterweise drehen sich die Verschiebungen der Protonen an C-9 gerade um. Während in **2a**, wie üblich, das *syn*-ständige Proton bei höherem Feld absorbiert als das *anti*-ständige, liefert in **2b** das *anti*-ständige Proton das Signal bei höch-

stem Feld. Wir führen das auf den Anisotropiekegel der Dreifachbindung zurück<sup>10,11</sup>. In Tab. 2 sind für **2a** einige Kopplungskonstanten  $^3J$  zusammengestellt. Sie sollen die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Konformation zeigen.

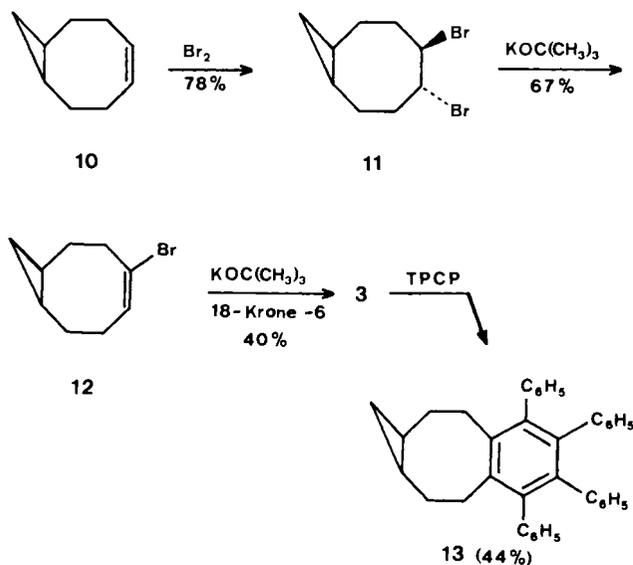
Tab. 2. Berechnete und gemessene vicinale Kopplungen an Achtring und Dreiring von **2a**. Die berechneten Werte ergeben sich aus der Karplus-Gleichung<sup>12</sup> ( $^3J = 4,22 - 0,5 \cos \Theta + 4,5 \cos 2\Theta$ ) mit den nach dem MNDO-Verfahren<sup>1-3</sup>) ermittelten Torsionswinkeln von **2a**

Vicinale Protonen	Torsionswinkel $ \Theta $ [Grad]	$^3J$ [Hz]	
		berechnet	gemessen
1-H/2-H( <i>cis</i> )	9.6	8.0	8.5
6-H( <i>cis</i> )/7-H( <i>trans</i> )	159.2	8.1	8.5
6-H( <i>trans</i> )/7-H( <i>trans</i> )	86.9	0	1
7-H( <i>cis</i> )/8-H	59.7	1.8	2.5
7-H( <i>trans</i> )/8-H	173.6	12.9	12.0
1-H/8-H	1.3	8.2	8.0
1-H/9-H( <i>syn</i> )	147.1	6.5	5.6
1-H/9-H( <i>anti</i> )	6.4	8.1	8.0
8-H/9-H( <i>syn</i> )	147.4	6.5	5.6
8-H/9-H( <i>anti</i> )	6.5	8.1	8.0

### *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-in (**3**)

Das Isomer **3** ist mit der Selenadiazol-Methode nicht zugänglich, weil die Regioselektivität der heterocyclischen Ringschlußreaktion auf der Basis von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-4-on stets in die Synthesesequenz von **2** führt<sup>6</sup>). Allerdings bietet das aus 1,5-Cyclooctadien in hohen Ausbeuten zugängliche *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-en (**10**)<sup>6,13</sup>) wieder die Möglichkeit, durch Bromierung und Dehydrobromierung zum Ziel zu kommen. Das mit elementarem Brom erzeugte Dibromid **11** kann mit Kalium-*tert*-butylat in das Enbromid **12** übergeführt werden. In Gegenwart von Kronenether entsteht aus **12** oder direkt aus **11** das gewünschte Alkin **3**. Sowohl die in situ durchgeführte Abfangreaktion

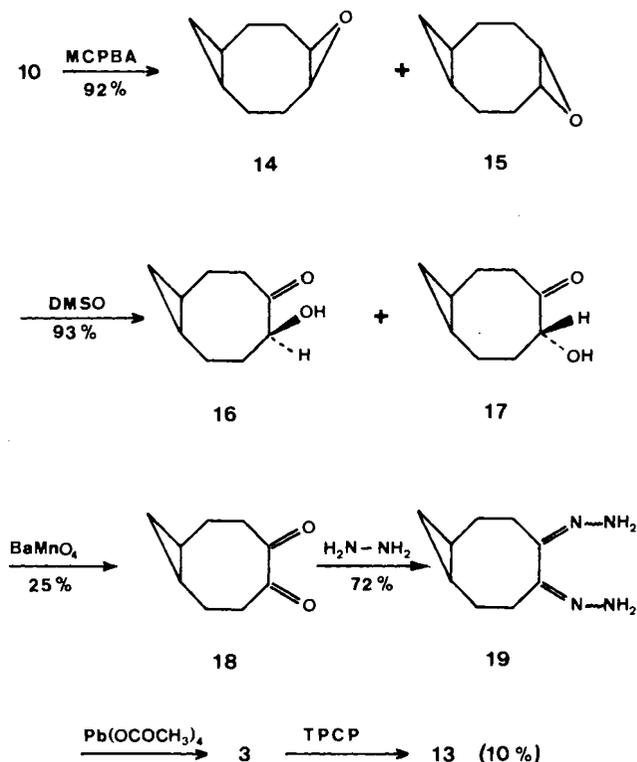
Schema 3



mit Tetracyclon (**3** → **13**) als auch die Reinisolierung von **3** verlaufen mit guten Ausbeuten.

Dennoch haben wir eine alternative Synthese über die Oxidation des Dihydrzons **19** versucht (Schema 4). Dazu wird *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-en (**10**) mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu dem Stereoisomergemisch **14/15** (1:1) epoxidiert<sup>6</sup>). Oxidation mit  $\text{DMSO}/\text{BF}_3$ -Diethylether führt zu den diastereomeren Acyloinen **16** und **17**. Das 1,2-Diketon **18** wird daraus mit Bariummanganat (Ausbeute 25%) oder mit  $\text{DMSO}/\text{Chlorsulfonylisocyanat}$  (Ausbeute 20%) erhalten. Mit Hydrazinhydrat bildet sich **19** in der NMR-spektroskopisch bestimmten Isomerenverteilung  $\text{ZE:EE:ZZ} = 60:25:15$ . Die Oxidation von **19** mit Bleitetraacetat in Gegenwart von TPCP führt schließlich zu **13**, dem Abfangprodukt von *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-in (**3**). Wegen der mäßigen Ausbeute empfiehlt es sich, die Reinisolierung von **3** mit Hilfe der Dehydrobromierung (Schema 3) vorzunehmen.

Schema 4



Isomer **3** ist eine intensiv riechende, ölige Flüssigkeit. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum enthält infolge der  $\text{C}_s$ -Symmetrie nur fünf Signale, die mit Hilfe eines Spinecho-Experiments und mit heteronuklearer Doppelresonanz zugeordnet werden können (Tab. 3). Die Ringspannung bewirkt eine starke Deformation der Winkel an der Dreifachbindung, was sich in der Tieffeldlage der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von C-4, -5 äußert.

Die Protonensignale von **3** lassen erkennen, daß bei Raumtemperatur eine einzige Konformation vorliegt. Die großen vicinalen Kopplungskonstanten in der Sequenz der *anti*-ständigen Protonen 1-H/2-H(*trans*)/3-H(*cis*) beweisen die von der MNDO-Rechnung vorhergesagte Konforma-

tion **3a**; so beträgt z. B. die 2-H(*trans*)-3-H(*cis*)-Kopplung 14.9 Hz, was nicht nur **3b**, sondern auch eine flexible Konformation mit gemittelten Kopplungskonstanten ausschließt.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-in (**3**) ( $\delta$ -Werte, in  $\text{CDCl}_3$ , bez. auf TMS als internen Standard)

	C-1,8	C-2,7	C-3,6	C-4,5	C-9
$^{13}\text{C}$	16.9	34.2	21.7	99.1	10.7
$^1\text{H}$	0.70	2.35 ( <i>cis</i> ) 1.24 ( <i>trans</i> )	2.26 ( <i>cis</i> ) 2.12 ( <i>trans</i> )		-0.18 ( <i>syn</i> ) 0.70 ( <i>anti</i> )

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr oder als Film (rein), Beckman Acculab 4, Perkin-Elmer 221 und 281 B. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: In  $\text{CDCl}_3$ , WH 90 und AM 400 der Firma Bruker. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, MAT 711 und CH 7A der Firma Varian. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert. — MNDO-Rechnungen: QCPE 353, gerechnet mit einer IBM-AT-Anlage.

( $1\alpha,2\alpha,3\beta,8\alpha$ )- und ( $1\alpha,2\beta,3\alpha,8\alpha$ )-2,3-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (**5** bzw. **6**): Zu 2.4 g (24 mmol) *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-2-en (**4**)<sup>6</sup> in 20 ml wasserfreiem Tetrachlormethan tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.0 g (18.8 mmol) Brom in 10 ml  $\text{CCl}_4$ . Die Reaktionstemperatur sollte dabei nicht über  $-5^\circ\text{C}$  ansteigen, und die Zutropfgeschwindigkeit sollte so eingestellt werden, daß ein größerer Bromüberschuß vermieden wird. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (90  $\times$  4 cm) mit Petrolether 40–60°C/Toluol (2:1). Man isoliert 4.4 g (65%) eines gelblichen Öls, das laut  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aus dem Stereoisomerenmisch **5/6** besteht. Das Verhältnis von Überschuß- zu Unterschlußkomponente beträgt ca. 2:1. — IR (rein): 2910  $\text{cm}^{-1}$ , 1460, 1170, 1040, 1020, 950, 860, 790, 735, 625. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Überschußkomponente:  $\delta = 4.56$  (dt, 1H, 3-H), 3.95 (dd, 1H, 2-H), 0.19 (m, 1H, 9-H); Unterschlußkomponente:  $\delta = 4.52$  (dt, 1H, 3-H), 3.88 (t, 1H, 2-H), 0.27 (m, 1H, 9-H); die je elf übrigen Protonen beider Komponenten liefern eine stark überlagerte Signalgruppe zwischen  $\delta = 2.50$  und 0.81. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Überschußkomponente:  $\delta = 63.5/59.6$  (C-2,3) 36.8/30.6/28.4/23.4/22.4/20.9 (C-1,4,5,6,7,8), 13.0 (C-9); Unterschlußkomponente:  $\delta = 62.9/62.7$  (C-2,3), 36.5/29.0/27.6/24.8/23.7/23.2 (C-1,4,5,6,7,8), 14.7 (C-9). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 282 ( $\leq 1, [\text{M}^+]$ ,  $\text{Br}_2$ -Muster), 201 (10,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ,  $\text{Br}$ -Muster), 121 (100,  $[\text{M} - \text{Br} - \text{HBr}]^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (282.0) Ber. C 38.33 H 5.00 Br 56.67  
Gef. C 38.19 H 5.27 Br 56.29

*cis*-2-Brombicyclo[6.1.0]non-2-en (**7**) und *cis*-3-Brombicyclo[6.1.0]non-2-en (**8**): Zu 3.0 g (10.6 mmol) **5/6** in 20 ml wasserfreiem Ether tropft man unter heftigem Rühren 2.4 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat, das in 10 ml wasserfreiem THF suspendiert ist. Die Temperatur sollte zunächst nicht über  $0^\circ\text{C}$  steigen und erst nach beendeter Zugabe auf  $15^\circ\text{C}$  eingestellt werden. Nach 1 h gießt man auf 50 ml Eiswasser und extrahiert mit  $3 \times 100$  ml Ether. Die vereinigten Etherphasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (3  $\times$  80 cm) mit Toluol/Essigester (9:1)

chromatographiert. Man isoliert 1.0 g (47%) **7** und **8** als farbloses Öl. Das Verhältnis beträgt laut  $^1\text{H}$ -NMR 5:2. — IR (rein): 2915  $\text{cm}^{-1}$ , 1630, 1450, 1140, 1030, 1015, 980, 965, 860, 820, 685. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), **7**:  $\delta = 6.11$  (m, 1H, 3-H), 0.93 (m, 1H, 9-H), 0.21 (m, 1H, 9-H). — **8**:  $\delta = 5.05$  (dd, 1H, 2-H),  $-0.13$  (m, 1H, 9-H); die übrigen Protonensignale von **7** und **8** überlagern sich im Bereich 2.5–0.6. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), **7**:  $\delta = 135.8$  (C-3), 125.2 (C-2), 35.7/30.7/30.4/28.1 (C-4,5,6,7), 23.9/23.5 (C-1,8), 14.4 (C-9). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (8,  $[\text{M}^+]$ ,  $\text{Br}$ -Muster), 121 (74,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 93 (49), 91 (38), 79 (100,  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}$  (201.1) Ber. C 53.75 H 6.52 Br 39.73  
Gef. C 53.59 H 6.32 Br 40.01

Dehydrobromierung von **7/8** in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon: Die Lösung von 480 mg (42 mmol) Kalium-*tert*-butylat und einer Spatelspitze 18-Krone-6 in 50 ml wasserfreiem Toluol wird zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man eine Lösung von 362 mg (1.8 mmol) **7/8** und 1.29 g (3.3 mmol) TPCP in 50 ml Toluol. Nach 30 min unter Rückfluß entfernt man das Solvens im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (4  $\times$  80 cm) mit Petrolether 40–60°C/Toluol (2:1). Man isoliert 86 mg (10%) 3,4,5,6-Tetraphenyltricyclo[10.1.0.0<sup>2,7</sup>]trideca-2,4,6-trien (**9**), das aus Ethanol umkristallisiert werden kann. Schmp.  $231^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>6</sup>)  $231^\circ\text{C}$ . Unter denselben Bedingungen kann **9** auch direkt durch Dehydrobromierung von **5/6** hergestellt werden. Die Ausbeute verändert sich dadurch kaum.

( $1\alpha,4\alpha,5\beta,8\alpha$ )-4,5-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (**11**): Zu einer Lösung von 4.0 g (33 mmol) *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-en (**10**)<sup>6</sup> in 15 ml Tetrachlormethan tropft man unter Kühlung 4.4 g (30 mmol) Brom in 5 ml wasserfreiem  $\text{CCl}_4$ . Die Zutropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Temperatur  $-5^\circ\text{C}$  nicht übersteigt und daß keine größeren Mengen überschüssiges Brom auftreten. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., läßt das Produkt bei  $5-10^\circ\text{C}$  auskristallisieren und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 6.6 g (78%); Schmp.  $44^\circ\text{C}$ . — IR (reine, geschmolzene Phase): 2910  $\text{cm}^{-1}$ , 1460, 1420, 1170, 1025, 985, 850, 835, 785. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.81$  (m, 2H, 4,5-H), 2.62, m, 2H/2.25, m, 2H/2.03, m, 2H/1.28, m, 2H (2,3,6,7-H), 0.90 (m, 2H, 1,8-H), 0.65 (m, 1H, 9-H),  $-0.18$  (m, 1H, 9-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.6/53.6$  (C-4,5), 35.2/35.1 (C-3,6), 25.2/24.4 (C-2,7), 16.8/14.1 (C-1,8), 11.7 (C-9). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (16,  $[\text{M}^+]$ ,  $\text{Br}_2$ -Muster), 121 (100,  $[\text{M} - \text{Br} - \text{HBr}]^+$ ), 93 (45), 79 (60).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (282.0) Ber. C 38.30 H 4.96 Br 56.74  
Gef. C 38.19 H 5.01 Br 56.80

*cis*-4-Brombicyclo[6.1.0]non-4-en (**12**): Zu 3.0 g (10.6 mmol) **11** in 20 ml wasserfreiem Ether tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren 2.4 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml THF. Nach vollendeter Zugabe rührt man noch 1 h bei  $15^\circ\text{C}$  und gießt dann das Reaktionsgemisch in 40 ml Eiswasser. Man extrahiert mit  $3 \times 20$  ml Ether, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ , entfernt das Solvens und destilliert das zurückbleibende Öl im Hochvakuum. Ausb. 1.4 g (65%), Sdp.  $54-60^\circ\text{C}$  0.1 Torr. — IR (rein): 2920  $\text{cm}^{-1}$ , 1630, 1455, 1025, 835. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.10$  (t, 1H, 5-H), 2.82, m, 1H/2.55, m, 1H/2.25, m, 2H/2.08, m, 2H/1.30, m, 2H (2,3,6,7-H), 0.88 (m, 2H, 1,8-H), 0.72 (m, 1H, 9-H),  $-0.15$  (m, 1H, 9-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 131.7$  (C-5), 126.0 (C-4), 38.1 (C-3), 29.3/29.1/28.4 (C-2,6,7), 16.0/15.2 (C-1,8), 12.9 (C-9). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 200 (4,  $[\text{M}^+]$ ,  $\text{Br}$ -Muster), 121 (91,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 93 (55), 79 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}$  (201.1) Ber. C 53.75 H 6.52 Br 39.73  
Gef. C 53.95 H 6.66 Br 39.76

*cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-in (**3**): Zu 1.4 g (12 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 14 ml wasserfreiem *n*-Hexan gibt man eine Spatelspitze

## Bicyclo[6.1.0]nonine

18-Krone-6, erwärmt auf 60°C und tropft unter Rühren 1.2 g (6 mmol) **12** in 14 ml *n*-Hexan hinzu. Nach 30 min. läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen und tropft langsam ca. 10 ml Wasser zu, bis der gesamte Feststoff gelöst ist. Die organische Phase wird abgetrennt, nochmals mit der gleich großen Menge Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Solvens wird bei -30°C im Hochvakuum (0.5 Torr) entfernt. Zur weiteren Reinigung chromatographiert man den Rückstand an einer Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Pentan. Nach einer geringen Vorfraktion isoliert man **3**, wobei das Pentan wiederum bei -30°C/0.5 Torr entfernt wird. Ausb. 300 mg (40%) farbloses Öl von charakteristischem Geruch. (Setzt man **11** unter diesen Bedingungen um, dann erhält man für die zweifache Dehydrobromierung eine Ausbeute von ca. 25%). — IR (CDCl<sub>3</sub>): 2930 cm<sup>-1</sup>, 1440. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35 (dd, 2H, 2,7-H), 2.26 (m, 2H, 3,6-H), 2.11 (m, 2H, 3,6-H), 0.70 (m, 3H, 1,8,9-H), -0.18 (m, 1H, 9-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 99.1 (C-4,5), 34.2 (C-2,7), 21.7 (C-3,6), 16.9 (C-1,8), 10.7 (C-9). — MS (Ion-Trap): *m/z* (%) = 119 (3, [M - H]<sup>+</sup>), 92 (25), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06  
Gef. C 89.69 H 10.14

*5,6,7,8-Tetraphenyltricyclo[10.1.0.0<sup>a,9</sup>]trideca-4,6,8-trien (13)*: Führt man die oben beschriebenen Dehydrobromierungen in siedendem Toluol in Gegenwart der doppelt molaren Menge Tetraphenylcyclopentadienon durch, dann isoliert man säulenchromatographisch (60 × 2 cm, Kieselgel, Petrolether 40–60°C/Toluol 2:1) das Abfangprodukt **13**. Die Ausbeute beträgt aus **11** bzw. **12** jeweils ca. 44%. Farblose Kristalle, Schmp. 227°C. — IR (KBr): 2915 cm<sup>-1</sup>, 1585, 1480, 1430, 1400, 1065, 1020, 750, 590. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.10 (m, 10H, arom. H), 6.73 (m, 10H, arom. H), 2.80, m, 2H/2.69, m, 2H/2.19, m, 2H/1.18, m, 2H (2,3,6,7-H), 0.92 (m, 2H, 1,8-H), 0.65 (m, 1H, 13-H), -0.05 (m, 1H, 13-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.9/141.1/140.7/140.6/138.5 (quart. arom. C), 131.4/131.1/130.5/130.5/127.1/127.1/126.3/126.2/125.8/124.8 (aromat. CH, wegen der Behinderung der freien Drehbarkeit der Phenylreste tritt die chemische Äquivalenz von *o*- bzw. *m*-ständigen C-Atomen nicht auf!), 31.2/30.3 (C-2,3,10,11), 17.1 (C-1,12), 14.0 (C-13). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 476 (86, [M<sup>+</sup>]), 422 (38), 421 (100).

C<sub>37</sub>H<sub>32</sub> (476.7) Ber. C 93.24 H 6.76  
Gef. C 93.29 H 6.75

*(1α,5α,8α)-5-Hydroxybicyclo[6.1.0]nonan-4-on (16) und (1α,5β,8α)-5-Hydroxybicyclo[6.1.0]nonan-4-on (17)*: Bei der Umsetzung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-4-en (**10**) mit *m*-Chlorperbenzoesäure erhält man 92% eines 1:1-Gemisches von (1α,4α,6α,9α)-5-Oxatricyclo[7.1.0.0<sup>6,6</sup>]decan (**14**) und (1α,4β,6β,9α)-5-Oxatricyclo[7.1.0.0<sup>6,6</sup>]decan (**15**)<sup>6</sup>, das direkt weiterverarbeitet wird. Dazu erhitzt man 3.66 g (31.6 mmol) **14/15** in 14 ml DMSO unter Stickstoff 24 h auf 70°C. Zu Beginn und nach ca. 8 h gibt man einige Tropfen BF<sub>3</sub>-Ether hinzu. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 100 ml Wasser gegossen. Dann wird viermal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die mit MgSO<sub>4</sub> getrockneten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit. Zurück bleibt ein viskoses, rötliches Öl, das durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (50 × 5 cm) gereinigt wird. Nach zwei kleinen Vorfraktionen eluiert man mit Essigester 4.4 g (93%) des Stereoisomerenengemisches **16/17**. — IR (rein): 3340 cm<sup>-1</sup>, 2910, 1690, 1430, 1030, 950. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.18 (m, 1H, 9-H), 0.45–2.90 (überlagerte m, 11H, 1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,9-H), 3.30 (b, 1H, OH), 4.10/4.21 (zwei m, 1H, 5-H, Isomerenverhältnis nach Integration 1:2). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Überschußkomponente: δ = 11.0 (C-9), 16.1/16.2 (C-1,8), 22.3/23.1 (C-2,7), 36.3 (C-6), 41.9 (C-3), 76.6 (C-5), 219.6 (C-4); Unterschlußkomponente: δ = 10.5 (C-9), 15.6/16.0 (C-1,8), 21.4/24.6

(C-2,7), 38.6 (C-6), 43.7 (C-3), 75.1 (C-5), 217.2 (C-4). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 154 (16, [M<sup>+</sup>]), 136 (7, [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 126 (6, [M - CO]<sup>+</sup>), 108 (11, [M - CO - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 83 (48, [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 82 (40, [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>), 79 (46, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 67 (100, [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.3) Ber. C 70.10 H 9.15 O 20.75  
Gef. C 69.93 H 9.21 O 20.86

*cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-4,5-dion (**18**)

a) *Oxidation von 16/17 mit Bariummanganat*: Die Lösung von 1.8 g (12.0 mmol) **16/17** in 200 ml Dichlormethan wird portionsweise mit 12.0 g (47.0 mmol) Bariummanganat versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. filtriert man, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (30 × 3 cm) mit Toluol. Als erste Fraktion eluiert man 0.44 g (25%) **18**. Die zweite Fraktion (0.8 g) ist unverbrauchtes **16/17**, das erneut eingesetzt werden kann. Eine Verlängerung der Reaktionszeit erhöht die Ausbeute nicht, da eine Desaktivierung an der Oberfläche des Bariummanganats einsetzt<sup>14</sup>.

b) *Oxidation von 16, 17 mit DMSO/Chlorsulfonylisocyanat*: Zu 3.4 g (24 mmol) Chlorsulfonylisocyanat in 23 ml Dichlormethan tropft man bei -65°C unter Rühren 2.5 g (24 mmol) DMSO in 34 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wobei ein farbloser Komplex ausfällt. Danach gibt man langsam 2.27 g (16 mmol) **16/17** in 23 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu und rührt 2 h bei -70°C. Anschließend tropft man 4.5 ml Triethylamin in 34 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die dabei auftretende CO<sub>2</sub>-Entwicklung ist nach ca. 1 h beendet. Man schüttelt mit 110 ml Wasser aus, extrahiert die Wasserphase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub>, entfernt das Solvens und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (60 × 2.5 cm) mit Toluol. Als erste Fraktion eluiert man 0.45 g (20%) **18**. — IR (rein): 2990 cm<sup>-1</sup>, 2930, 1695, 1455, 1305, 1210, 1030, 880, 730. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.07 (m, 1H, 9-H), 0.63 (m, 1H, 9-H), 0.84 (m, 2H, 1,8-H), 1.15 (m, 2H, 2,7-H), 2.24 (m, 2H, 2,7-H), 2.67 (m, 4H, 3,6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.7 (C-9), 16.2 (C-1,8), 23.5 (C-2,7), 39.5 (C-3,6), 208.1 (C-4,5). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 152 (38, [M<sup>+</sup>]), 124 (19, [M - CO]<sup>+</sup>), 110 (36, [M - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 96 (39), 83 (53), 67 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 O 21.03  
Gef. C 70.98 H 7.83 O 21.19

*cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-4,5-dion-dihydraton (**19**): Zu einer Lösung von 0.6 g (12 mmol) Hydrazinhydrat in 2.6 ml Ethanol tropft man bei -20°C unter Rühren eine Lösung von 0.40 g (2.6 mmol) **18** in 2 ml Ethanol. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen und entfernt nach weiteren 30 min Rühren die bei 20°C flüchtigen Anteile bei 1 Torr. Der ölige Rückstand sollte ohne weitere Reinigung umgesetzt werden, da die Substanz sehr empfindlich ist. Ausb. 382 mg (85%). — IR (rein): 3360 cm<sup>-1</sup>, 2900, 1620, 1455, 1025, 850. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.88–6.25/5.29–5.60/4.75–5.20 (b, 4H, NH<sub>2</sub>), 2.18–2.60 (m, 4H, 3,6-H), 0.40–2.18 (m, 7H, 1,2,7,8-H und *anti*-ständiges 9-H), -0.10/0.18–0.32 (m, 1H, *syn*-9-H). Aus der Integration der NH<sub>2</sub>-Signale und der Multipletts des *syn*-ständigen Protons 9-H erhält man die Isomerenverteilung ZE:EE:ZZ = 60:25:15. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) von ZE/EE/ZZ: δ = 10.3/10.1/13.2 (C-9), 15.8, 16.8/16.1/16.4 (C-1,8), 24.8, 26.8/24.1/22.8 (C-2,7), 25.2, 37.2/26.5/28.2 (C-3,6), 151.1, 154.3/154.5/verdeckt (C-4,5) Auf eine weitere analytische Charakterisierung wurde verzichtet<sup>15</sup>.

*Oxidation von 19 mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP)*: 382 mg (2.2 mmol) **19** und 1.90 g (5.0 mmol) TCPCP werden in 200 ml Dichlormethan bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2.6 g (3.8 mmol) Bleitetraacetat in 60 ml Dichlormethan gegeben. Nach 10 min Schütteln extrahiert man drei-

mal mit je 200 ml Wasser, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (60 × 2.5 cm) mit Toluol/Petrolether 40–60°C (1:2). Als erste Fraktion werden 101 mg (10%) 5,6,7,8-Tetraphenyltricyclo-[10.1.0.0<sup>4,9</sup>]trideca-4,6,8-trien (**13**) isoliert.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 110852-79-4 / 2: 110852-88-5 / 3: 115228-33-6 / 4: 42295-11-4 / 5: 115228-34-7 / 6: 115268-51-4 / 7: 115228-35-8 / 8: 115228-36-9 / 9: 110874-19-6 / 10: 38382-84-2 / 11: 115268-52-5 / 12: 115228-37-0 / 13: 115228-38-1 / 14: 62211-31-8 / 15: 62211-30-7 / 16: 115268-54-7 / 17: 115268-53-6 / 18: 115228-39-2 / 19 (Z,E): 115228-40-5 / 19 (E,E): 115268-55-8 / 19 (Z,Z): 115268-56-9 / Tetraphenylcyclopentadienon: 479-33-4

<sup>1)</sup> M. S. J. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.

<sup>2)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907.

<sup>3)</sup> M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3607.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. H. Maskill, *The Physical Basis of Organic Chemistry*, S. 61, Oxford University Press, Oxford 1985.

<sup>5)</sup> J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 1070.

<sup>6)</sup> H. Meier, C. Antony-Mayer, C. Schulz-Popitz, G. Zerban, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1087.

<sup>7)</sup> H. Meier, C. Schulz-Popitz, H. Petersen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 270.

<sup>8)</sup> A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **109** (1983) 189, und dort zitierte Literatur.

<sup>9)</sup> H. Meier, P. König, T. Molz, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 210.

<sup>10)</sup> Vgl. A. Agarwal, J. J. McGlinchey, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 959.

<sup>11)</sup> C. Schulz-Popitz, H. Meier, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 395.

<sup>12)</sup> Zur Karplus-Gleichung und ihren Modifikationen siehe H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 105, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

<sup>13)</sup> Vgl. N. Hanold, H. Meier, *Chem. Ber.* **118** (1985) 198.

<sup>14)</sup> Auf den Umsatz bezogen beträgt die Ausbeute 44%.

<sup>15)</sup> Durch Umkristallisieren reichert man bei solchen Dihydrzonen die (E,E)-Konfiguration an, die für die oxidative Spaltung weniger geeignet ist.

[117/88]