

9-Oxabicyclo[6.1.0]nonine

Winfried Mayer und Herbert Meier*

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

Eingegangen am 8. September 1988

Keywords: Conformational analysis / Oxabicyclo[6.1.0]nonynes / MNDO and MM2 calculations

Semiempirische quantenmechanische Rechnungen (MNDO) und Kraftfeldrechnungen (MM2) zeigen, daß für die drei konstitutionsisomeren *cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonine 1–3 jeweils zwei energiearme, zueinander diastereomere Konformere **a** und **b** existieren. Der synthetische Zugang zu den hoch gespannten Verbindungen 1–3 gelingt mit der Selenadiazolmethode oder durch Dehydrobromierung (Schemata 3, 4 und 6). Die NMR-spektroskopische Konformationsanalyse bestätigt bei 2 das vorhergesagte Konformerengleichgewicht; bei 1 gehen selbst bei -60°C die beiden Konformeren durch Umlappen des Achtrings schnell ineinander über, und bei 3 ist praktisch nur eine Konformation populiert.

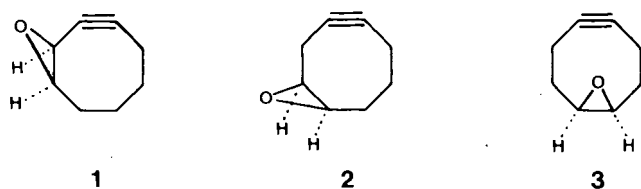
9-Oxabicyclo[6.1.0]nonynes

Semiempirical quantum mechanics (MNDO) and force field calculations (MM2) reveal that two diastereomeric conformations **a** and **b** of low energy exist for each of the three isomeric *cis*-9-oxabicyclo[6.1.0]nonynes 1–3. Synthetically, the highly strained compounds 1–3 are accessible by the selenadiazole method or by dehydrobromination (Schemes 3, 4, and 6). Conformational analysis by NMR spectroscopy confirms the predicted equilibrium for 2; for 1 both conformers even at -60°C show a fast equilibration by inversion of the eight-membered ring, and in 3 practically one conformation is populated only.

Vor kurzem haben wir über die drei konstitutionsisomeren *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonine berichtet^{1–3}. Auch bei dem entsprechenden Bicyclus mit einem Sauerstoffatom in 9-Position existieren drei Isomere mit unterschiedlicher Stellung der Dreifachbindung (Schema 1). Wir haben die hoch gespannten Systeme 1–3 auf verschiedenen Wegen synthetisiert und die Beeinflussung von Sauerstoffatom und Dreifachbindung untersucht.

Dehydrobromierung. In Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon läßt sich keine Spur von 1 abfangen.

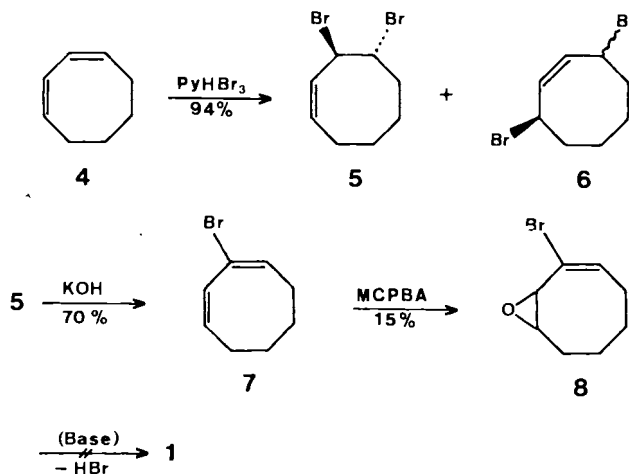
Schema 1



Synthese

Zur Herstellung von 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-in (1) wurde zunächst versucht, die Dreifachbindung durch Dehydrobromierung einzuführen. 1,3-Cyclooctadien (4) läßt sich mit Pyridiniumbromidperbromid (PyHBr_3) bromieren^{4,5}. Bei nahezu quantitativem Umsatz haben wir 1,2- und 1,4-Addition im Verhältnis 3:2 beobachtet. Im Gegensatz zum sterisch einheitlichen 1,2-Addukt 5 ist das 1,4-Addukt 6 ein *cis/trans*-Gemisch⁶. Die Dehydrobromierung mit KOH in Isopropylalkohol liefert aus 5 das Monobromid 7⁴, das sich mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) in mäßiger Ausbeute zu 2-Brom-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-en (8) epoxidieren läßt. Die Umsetzung von 8 mit Kalium-*tert*-butylat/[18]Krone-6 führt jedoch nicht zur gewünschten

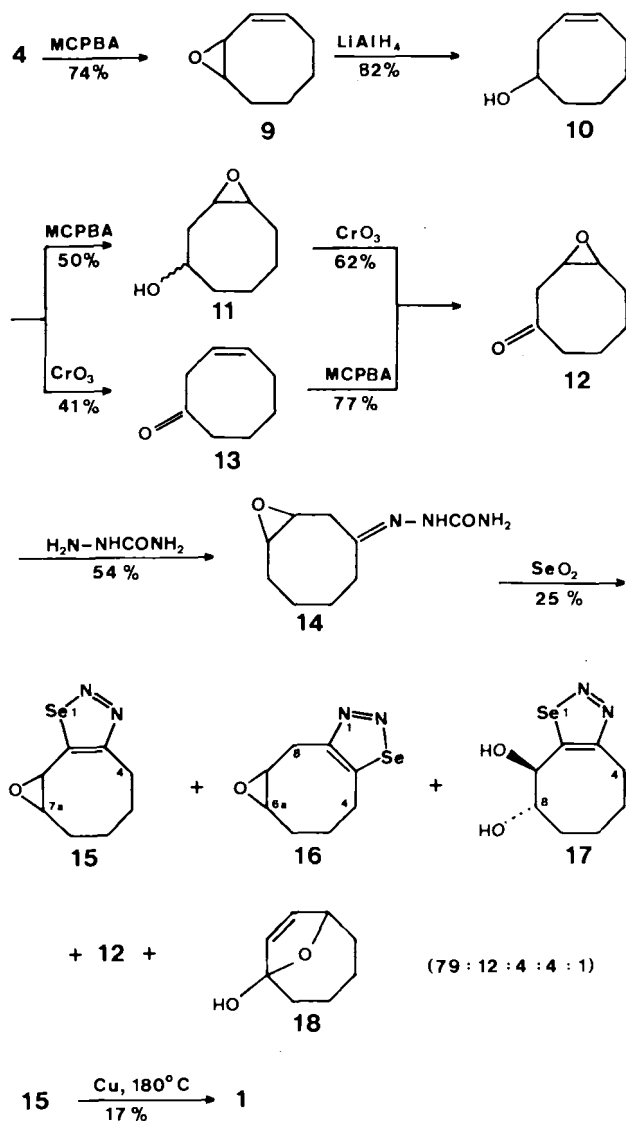
Schema 2



Als alternatives Konzept zur Einführung der Dreifachbindung wurde daher die Selenadiazol-Methode erprobt. 4 wird mit *m*-Chlorperbenzoesäure in das Epoxid 9 übergeführt, das sich mit LiAlH_4 regiospezifisch zu 3-Cycloocten-1-ol (10) öffnen läßt⁷. Zu dem Keton 12 kommt man durch sukzessive Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure und Chromtrioxid/Schwefelsäure. Die Reihenfolge ist vertauschbar; präparativ einfacher ist es jedoch, zuerst die Jones-Oxidation⁸ vorzunehmen. Mit Semicarbazidacetat erhält man das sterisch einheitliche Semicarbazon 14, das mit überschüssigem Selendioxid in wasserfreiem Dioxan umgesetzt

wird. Das gewünschte Selenadiazol **15** ist dabei das Hauptprodukt. Allerdings erfolgt der Ringschluß im Verhältnis 79:12 auch in die andere Richtung (**14**→**16**). Ein kleiner Anteil des Oxiransystems wird zum *trans*-Diol **17** geöffnet, und schließlich isoliert man noch das durch Hydrolyse der Semicarbazongruppe entstehende Keton **12** und sein konstitutionsisomeres Halbacetal **18**. Die Absolutausbeuten an den Nebenprodukten **12**, **17** und **18** sind jeweils $\leq 1\%$; arbeitet man jedoch mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von SeO_2 , dann steigt der Anteil dieser Nebenprodukte an. Zur Reingewinnung von 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-in (**1**) wird **15** auf Kupferpulver thermolysiert.

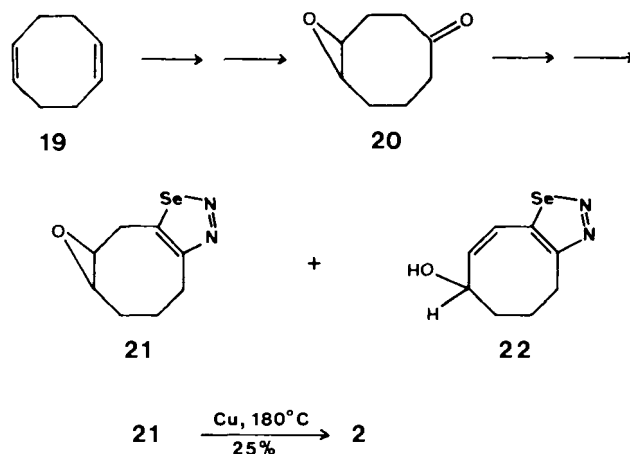
Schema 3



16 ist eine mögliche Vorstufe für 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (**2**). Aufgrund der geringen Ausbeute an **16** empfiehlt sich jedoch der kürzlich von uns beschriebene Weg⁹⁾, auf dem aus 1,5-Cyclooctadien (**19**) in einer vierstufigen Synthese das zu **12** isomere Keton **20** hergestellt wird, das dann über sein Semicarbazon die Selenadiazole **21** und **22** im Ver-

hältnis 51:16 liefert. Die Thermolyse von **21** führt in 25proz. Ausbeute zu **2**⁹⁾.

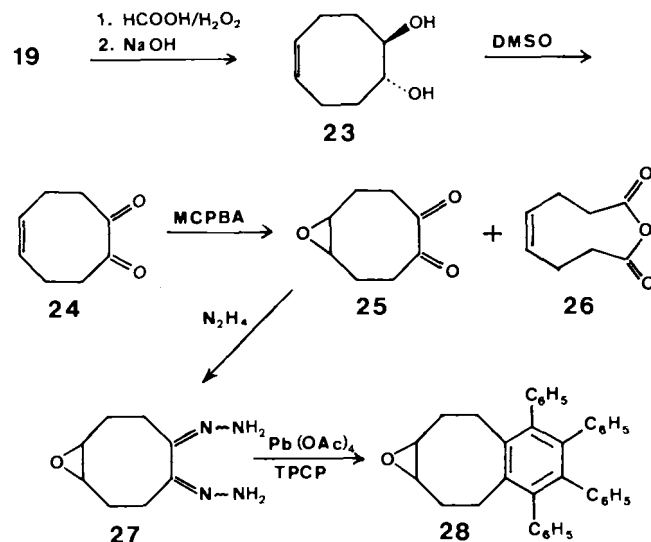
Schema 4



Auch die 1,2,3-Selenadiazole **17** und **22** können thermisch zu den entsprechenden Cycloalkinen gespalten werden. So erhält man aus **17** in siedendem Diglyme in Gegenwart von Tetracyclooctadien (TPCP) in 5proz. Ausbeute *trans*-7,8-Dihydroxy-2,3,4,5-tetracyclooctadien, das Abfangprodukt von *trans*-3-Cyclooctin-1,2-diol¹⁰⁾. Aus **22** entsteht in siedendem Xylol 2-Cycloocten-4-in-1-ol, das mit TCPCP in 43proz. Ausbeute als 9-Hydroxy-2,3,4,5-tetracyclooctadien [6.4.0]dodeca-1,3,5,7-tetraen abgefangen werden kann¹⁰⁾.

9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-in (**3**) ist mit der Selenadiazolmethode nicht zugänglich, da der heterocyclische Ringschluß auf der Basis von **20** streng regiospezifisch in Richtung auf den Oxiraningang erfolgt (Schema 4). Als alternativer Weg zur Einführung der Dreifachbindung wurde daraufhin die Dihydrazone-Oxidation eingeschlagen. Aus 1,5-Cyclooctadien (**19**) läßt sich mit Perameisensäure und anschließendem

Schema 5

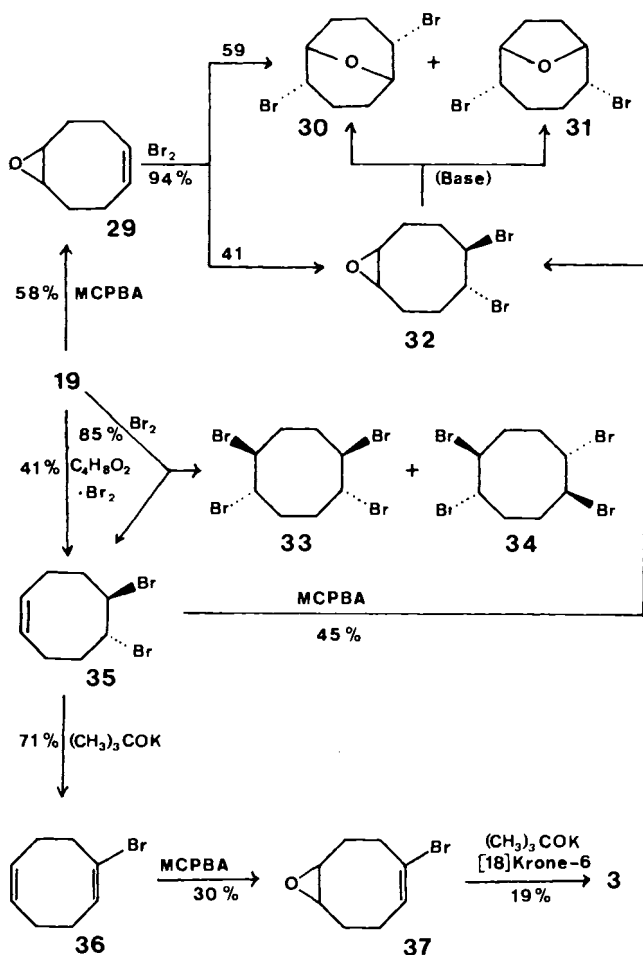


der alkalischer Hydrolyse in 32proz. Ausbeute das *trans*-Diol **23** gewinnen¹¹). Oxidation mit DMSO/Acetanhydrid führt zum Diketon **24**¹¹), wobei die Ausbeute auch mit anderen Oxidationsverfahren nicht über 21% gesteigert werden konnte; neben gängigen Oxidationsmitteln wurden auch Clayfen^{12,13}) und Bariummanganat¹⁴) eingesetzt.

Noch problematischer ist die nächste Stufe, die Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum bicyclischen Diketon **25**. Die maximal erzielte Ausbeute betrug 16%. Variation von Temperatur, Reaktionszeit, Molverhältnis, pH-Wert, Zusatz von aktiviertem KF^{15,16}) führte nicht zum Erfolg; in der Regel wird das cyclische Anhydrid **26** erhalten, das durch Ringerweiterung im Sinn einer Baeyer-Villiger-Reaktion¹⁷) entsteht. Aus **25** erhält man mit Hydrazinhydrat in 91proz. Ausbeute das Dihydrzon **27**, das sich oxidativ zu dem gewünschten Alkin **3** spalten läßt, wie die Abfangreaktion mit Tetracyclon beweist. Die geringe Ausbeute von 8% **28** und die oben geschilderten synthetischen Schwierigkeiten haben uns bewogen, einen neuen Syntheseweg einzuschlagen.

Für die Einführung der Dreifachbindung durch Dehydrohalogenierung erscheint die Verbindung **32** günstig (Schema 6). Dazu wird 1,5-Cyclooctadien (**19**) mit *m*-Chlorperbenzoesäure epoxidiert und das Monoepoxid **29** bromiert. Neben 29% 1,2-Dibromid **32** entstehen durch transannuläre Reaktion mit dem Oxiranring die isomeren Bicyclen **30**

Schema 6

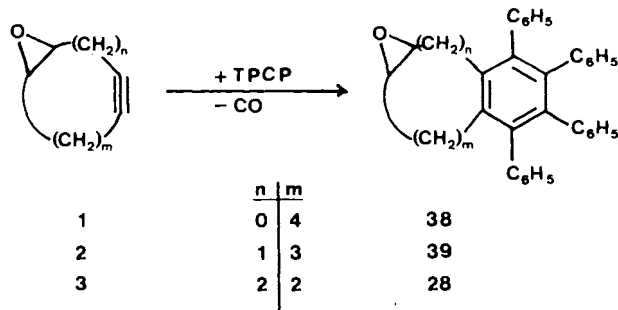


(50%) und **31** (5%)¹⁸). Die Reihenfolge von Epoxidierung und Bromierung läßt sich auch umkehren. Die Bromierung von **19** mit elementarem Brom führt allerdings neben dem Dibromid **35** auch zu den Tetrabromiden **33** und **34**¹⁹⁻²¹).

Das Verhältnis von Di- zu Tetrabromid hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Eine selektivere Herstellung des 1,2-Dibromids **35** gelingt mit Dioxan-Dibromid²²). Bei der Epoxidierung von **35** entsteht ausschließlich das gewünschte Produkt **32**. Beim Versuch, **32** mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder mit Kalium-*tert*-butylat zu dehydrobromieren, haben wir jedoch zu unserer Überraschung wieder nur die Isomeren **30** und **31** erhalten. Zur Vermeidung der transannulären Reaktionen muß man den Oxiranring möglichst spät in der Synthesesequenz einführen. Wir haben daher das Dibromid **35** zunächst mit KOC(CH₃)₃ einfach dehydrobromiert. Das Enbromid **36** wird dann zu **37** epoxidiert, und die zweite Dehydrobromierung im letzten Schritt mit Kalium-*tert*-butylat in Gegenwart von Kronenether durchgeführt.

Die bicyclischen Alkyne **1**–**3** sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch. Besonders in reiner Form neigen sie zur Oligomerisierung. Mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) reagieren sie in einer quantitativen Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf. Durch die sich spontan anschließende Decarbonylierung entstehen die Benzolderivate **38**, **39**⁹) und **28**, die sich auch direkt in situ aus den Alkinvorstufen **15**, **21** und **37** erzeugen lassen (vgl. auch Schema 5).

Schema 7



Molekülberechnungen

MNDO-Rechnungen²³⁻²⁵) zeigen, daß für die hoch gespannten Bicyclen **1**–**3** jeweils zwei energiearme Konformere **a** und **b** existieren, die durch Umklapp-Prozesse an den Achtringen ineinander übergehen (Abb. 1). Die höchste Bildungsenthalpie ΔH_f^0 weist das „konjugierte“ Isomere **1** auf. Die energetische Aufspaltung zwischen **a** und **b** ist bei **3** am größten.

Der wesentliche Faktor ist dabei die Wechselwirkung zwischen dem O-Atom und der Dreifachbindung; bei **3a** beträgt der Abstand 3.89 Å, bei **3b** dagegen nur 3.03 Å. Für **2a** ergibt die Rechnung als mittleren Abstand 3.65 Å, für **2b** nur 3.11 Å; bei **1a, b** besteht kaum ein Unterschied bezüglich dieses Molekülparameters. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind für **a** und **b** bei allen drei Isomeren ähnlich. Die größte Deformation steckt in den Valenzwinkeln an der

Dreifachbindung, die Werte zwischen 156 und 160° annehmen.

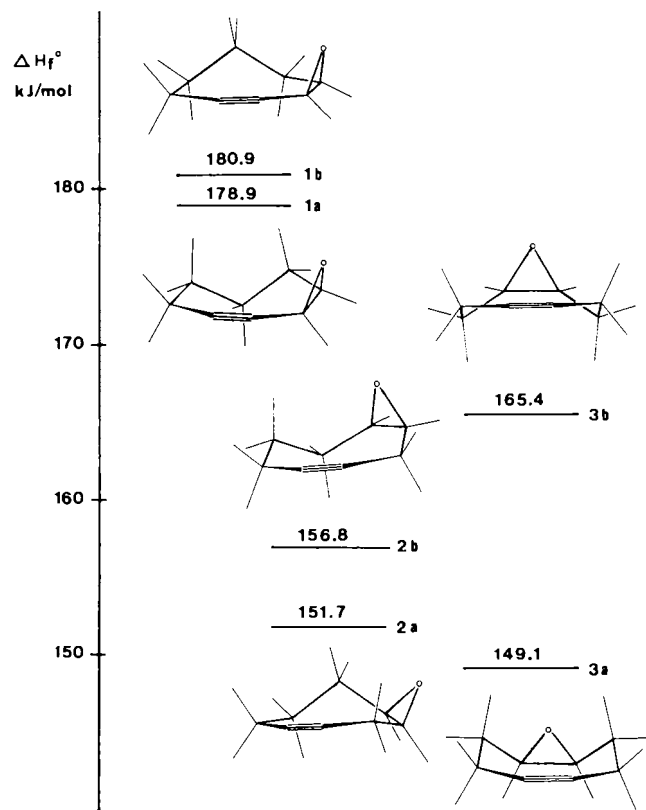


Abb. 1. Nach der MNDO-Methode^{23–25)} berechnete Konformere der 9-Oxabicyclo[6.1.0]nonine (**1a, b–3a, b**) mit ihren Bildungsenthalpien ΔH_f^0

Die Kraftfeldrechnung MM2^{26,27)} kommt im Prinzip zu denselben Aussagen. Die größten Abweichungen in der Molekülgeometrie gibt es an der Dreifachbindung, wo das verwendete Allinger-Kraftfeld zu „weich“ ist, d. h. die Winkeldeformation zu groß ausfällt²⁸⁾. Abb. 2 gibt einen Vergleich der nach beiden Methoden berechneten Geometrien von **2a**. Man erkennt daraus, daß die semiempirische Quantenmechanik und der molekülmechanische Ansatz trotz gewisser Abweichungen die selbe Vorzugskonformation vorhersagen.

NMR-spektroskopische Konformationsanalyse

Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Isomeren **1–3** bestätigt die molekültheoretischen Berechnungen. Bei **1** hat man es mit zwei diastereomeren C₁-Konformeren zu tun, die im Sinn der NMR-Zeitskala schnell ineinander umklappen. Diese Dynamik läßt sich beim Abkühlen auf 213 K so verlangsamen, daß eine signifikante Signalverbreiterung auftritt. (Vgl. Exp. Teil). Die beobachteten vicinalen Kopplungen entsprechen einer Mittelung **1a** ⇌ **1b**.

Strahlt man bei einem homonuklearen Doppelresonanzexperiment in 8-H ein, dann lassen sich für 7-H/6-H folgende vier ³J-Kopplungskonstanten ermitteln: 10.0 und 2.0 Hz bzw. 7.5 und 2.0 Hz. Bei eingefrorener Konformation **1a** oder **1b** würde jeweils nur eine vicinale Kopplung

auftreten, nämlich zwischen den beiden nach innen zeigenden Protonen an C-6 und C-7, deren Diederwinkel rund 100° beträgt.

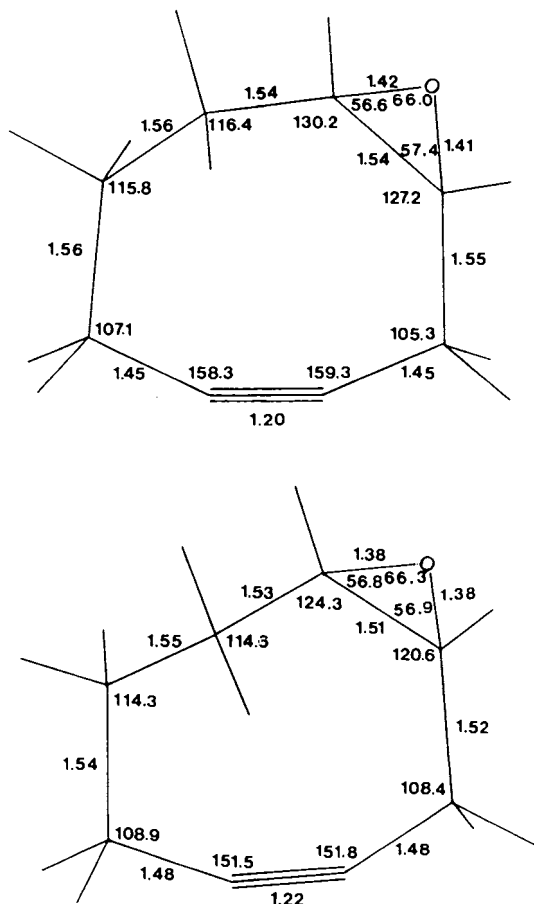


Abb. 2. Vergleich der nach der MNDO-Methode^{23–25)} (oben) und nach der Kraftfeldmethode (MM2)^{26,27)} (unten) berechneten Vorzugskonformation **2a** von 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad)

Dem berechneten $\Delta\Delta H_f^0$ von 2.0 kJ/mol (vgl. Abb. 1) entspricht ein Verhältnis **1a**:**1b** = 70:30, wenn man Entropieunterschiede der Konformeren vernachlässigt.

Bei 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (**2**) liegt bereits bei Raumtemperatur eine Verbreiterung einiger ¹H- und ¹³C-NMR-Signale vor. Besonders deutlich wird das beim acetylenischen C-Atom C-3 (Abb. 3). Kühlt man auf 223 K ab, dann spalten alle Signale in zwei Komponenten auf, die ein Konformerenverhältnis **2a**:**2b** = 2:1 erkennen lassen. Auf der Basis der MNDO-Rechnung wird ohne Berücksichtigung der Entropie eine 88:12-Verteilung vorhergesagt. Auch hier ist das Ergebnis der semiempirischen Quantenmechanik besser als das des Kraftfelds, bei dem der Differenz $\Delta\Delta H_f^0 = 165.4 - 149.1 = 16.3$ kJ/mol eine wesentlich einseitigere Population entsprechen würde.

Für den Umklapp-Prozeß kann ein ΔG^\ddagger -Wert von 47 ± 4 kJ/mol abgeschätzt werden. Bei der Umwandlung **2a** → **2b** nähern sich Oxiranring und Dreifachbindung stark an. Die sterische Kompression muß sich besonders in γ -Stellung zum Oxiransauerstoff, also an C-3 und C-6, auswirken. Tat-

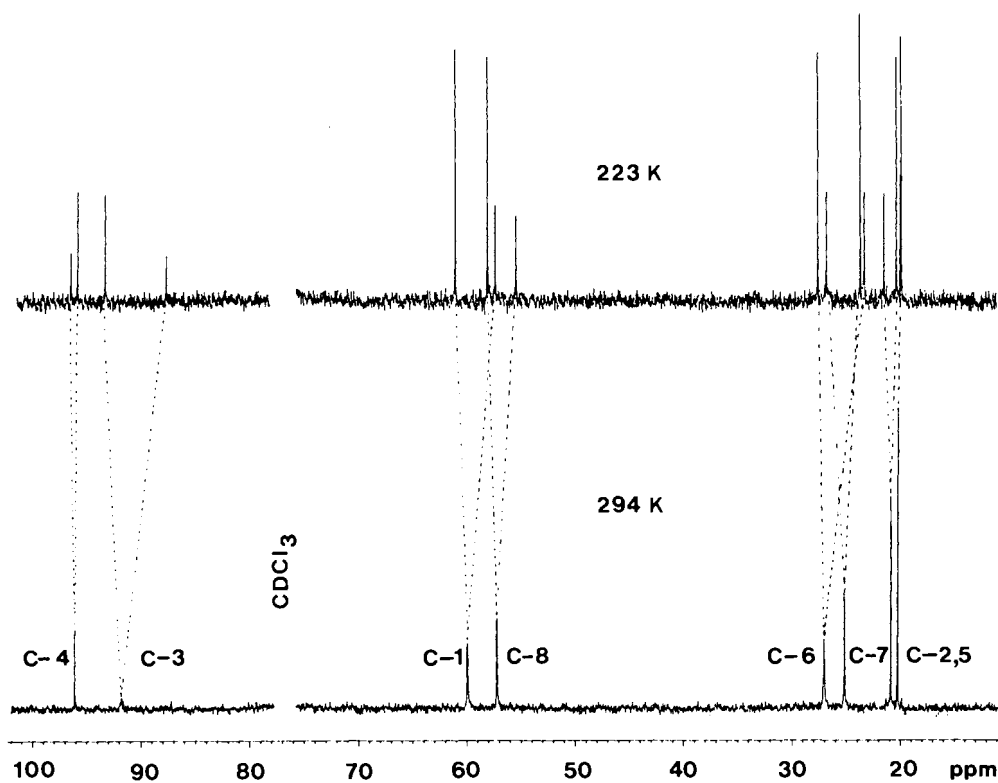


Abb. 3. Aufspaltung der ^{13}C -NMR-Signale von 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (2) bei Temperaturniedrigung

sächlich beobachtet man, wie Abb. 3 zeigt, für diese Positionen die größten Hochfeldverschiebungen mit $\delta(\mathbf{2a}) - \delta(\mathbf{2b}) = 5.6$ bzw. 4.3 ppm.

Bei 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-in (3) ist die Differenz der Bildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(\mathbf{3a}) - \Delta H_f^\circ(\mathbf{3b})$ so groß (vgl. Abb. 1), daß praktisch nur mehr die Konformation $\mathbf{3a}$ populiert ist. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen beim Abkühlen auf 223 K keinen temperaturabhängigen dynamischen Prozeß.

Die große vicinale Kopplung der pseudoaxialen Protonen an C-2 und C-3 bzw. C-6 und C-7 bestätigt ebenfalls die C_s -Konformation $\mathbf{3a}$. Die Potentialmulde um die C_s -Konformation ist allerdings laut MNDO-Rechnung ziemlich flach.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr, CDCl_3 oder reiner Phase, Beckman Aculab 4. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: In CDCl_3 , AM 400 der Firma Bruker, CDCl_3 ($\delta = 7.2399$ bzw. 76.999 als interner Standard). — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, CH 7A, MAT. — GC-MS: HRGC 5160 Carlo Erba, 25-m-Kapillarsäule SE 52, MAT 700 Ion Trap der Firma Finnigan. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

Bromierung und Dehydrobromierung von 1,3-Cyclooctadien (4): Die Anwendung der Literaturvorschrift⁴⁾ führt nicht, wie berichtet, zu reinem *trans*-3,4-Dibrom-1-cycloocten (5), sondern — wie bereits das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigen — zu einem 3:2-Gemisch von 5 und 3,8-Dibrom-1-cycloocten (6), wo-

bei das 1,4-Addukt 6 sterisch uneinheitlich ist. Ausb. 94% (Lit.⁴⁾ 86%); ölige Flüssigkeit.

5: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.76$ (m, 2H, 1,2-H), 4.99 (dd, 1H, 3-H), 4.36 (dt, 1H, 4-H), 2.21–1.72 (m, 6H/1.94, m, 1H/1.36, m, 1H (5,6,7,8-H)). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 133.5/130.6$ (C-1,2), 62.2/53.6 (C-3,4), 35.0 (C-5), 27.7/27.6/23.7 (C-6,7,8).

6: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.76$ (m, 2H, 1,2-H), 5.13, m/4.80, m (2H, 3,8-H), 2.21–1.72 (m, 8H, 4,5,6,7-H).

Zur Dehydrobromierung mit KOH in Isopropylalkohol⁴⁾ kann das Rohprodukt eingesetzt werden. (Aus dem Nebenprodukt 6 dabei entstehendes 1,3,5-Cyclooctatrien ist leicht flüchtig!) Bei der Destillation erhält man 2-Brom-1,3-cyclooctadien (7) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $50-55^\circ\text{C}/0.5$ Torr (Lit.⁴⁾ $38^\circ\text{C}/0.1$ Torr); Ausb. 70%, bez. auf 5 (Lit.⁴⁾ 53%). — IR (rein): 2910 cm^{-1} , 1615, 1440, 820. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.05$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, 1-H), 5.88 (d, $^3J = 11.1$ Hz, 1H, 3-H), 5.67 (dt, $^3J = 11.1$, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, 4-H), 2.20, m, 2H/2.12, m, 2H (5,8-H), 1.49 (m, 4H, 6,7-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 133.8/132.7/127.8$ (C-1,3,4), 119.0 (C-2), 29.5/27.9/23.1/22.4 (C-5,6,7,8). — MS (70 eV): m/z (%) = 188/186 (4/4, M^{++} , Br-Muster), 107 (52, $[\text{M} - \text{Br}]^+$), 95 (20), 91 (30), 79 (100).

Epoxidierung von 2-Brom-1,3-cyclooctadien (7): Zu 8.0 g (42.8 mmol) 7, gelöst in 75 ml Dichlormethan, tropft man bei -5°C unter Rühren 8.2 g (42.8 mmol) einer 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 90 ml CH_2Cl_2 . Die Zutropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Temperatur der Reaktionslösung 0°C nicht übersteigt. Anschließend rührt man weitere 5 h, trennt die gebildete *m*-Chlorbenzoesäure ab und wäscht das Filtrat mit 3×50 ml 5proz. NaOH, 2×30 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und 2×30 ml ges. NaCl-Lösung. Die mit MgSO_4 getrocknete organische Phase wird vom Solvens befreit und an einer Kieselgelsäule (3×60 cm) mit Pentan/Ether (12:1) chromatographiert. Dabei isoliert man 1.3 g (15%) *cis*-2-Brom-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-en (8) als farblose Flüssigkeit.

sigkeit. — IR (rein): 2920 cm^{-1} , 1445, 1420, 1210, 870, 820. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.18$ (dt, 1H, 3-H), 3.55 (d, 1H, 1-H), 3.35 (dt, 1H, 8-H), 2.30, m, 1H/2.16, m, 1H/2.02, m, 1H/1.70, m, 1H/1.60, m, 2H/1.45, m, 2H (4,5,6,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 135.3$ (C-3), 119.0 (C-2), 61.9 (C-1), 56.6 (C-8), 29.8/27.4/25.3/23.9 (C-4,5,6,7). — MS (70 eV): m/z (%) = 204/202 (4/4, M^{+} , Br-Muster), 123 (70, $[\text{M} - \text{Br}]^+$), 95 (64), 81 (67), 79 (63), 77 (45), 67 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}$ (203.1) Ber. C 47.31 H 5.46 Br 39.35
Gef. C 47.53 H 5.33 Br 38.89

Behandelt man **8** mit Kalium-*tert*-butylat/[18]Krone-6 (wie unten für die Dehydrobromierung **37** → **3** beschrieben, so stellt man keinerlei Bildung von **1** fest. In Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon müßte man nach unserer Erfahrung selbst Spuren von **1** nachweisen können!

Herstellung von *cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-in (**1**)

cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-en (**9**)⁷⁾: Ausb. 74% (Lit.⁷⁾ 78%), Sdp. 72°C/12 Torr (Lit.⁷⁾ 94–97°C/41 Torr). — IR (rein): 2920 cm^{-1} , 1650, 1450, 1035, 1010, 945, 840, 810. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.70$ (m, 1H, 3-H), 5.52 (d, 1H, 2-H), 3.39 (d, 1H, 1-H), 3.05 (m, 1H, 8-H), 2.25, m, 1H/2.03, m, 1H/1.95, m, 1H/1.70, m, 1H/1.59, m, 2H/1.36, m, 2H (4,5,6,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 134.0/122.6$ (C-2,3), 57.8/53.4 (C-1,8), 28.8/27.2/25.5/24.9 (C-4,5,6,7). — MS (70 eV): m/z (%) = 124 (1, M^{+}), 95 (33), 82 (28), 81 (100).

3-Cycloocten-1-ol (**10**)⁷⁾: Ausb. 82% (Lit.⁷⁾ 81%), Sdp. 96–98°C/12 Torr (Lit.⁷⁾ 108–112°C/20 Torr). — IR (rein): 3330 cm^{-1} , 2920, 1460, 1045, 755, 705. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.55$ (m, 2H, 3,4-H), 3.65 (m, 1H, 1-H), 3.06 (s, 1H, OH), 2.24, m, 2H/2.13, m, 1H/1.95, m, 1H/1.67, m, 1H/1.56, m, 1H/1.38, m, 3H/1.23, m, 1H (2,5,6,7,8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 131.7/126.1$ (C-3,4), 71.6 (C-1), 34.6/33.7/28.0/25.4/21.1 (C-2,5,6,7,8). — MS (70 eV): m/z (%) = 126 (4, M^{+}), 108 (31, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 93 (43), 83 (41), 82 (72), 80 (60), 79 (54), 70 (48), 67 (84), 57 (76), 55 (68), 41 (100).

(1 α ,3 α ,8 α)- und (1 α ,3 β ,8 α)-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-3-ol (**11**)²⁸⁾: Ausb. 50% (Lit.²⁹⁾ 58%), Sdp. 98–100°C/0.4 Torr (Lit.²⁹⁾ 100°C/0.4 Torr). Farblose Flüssigkeit, die bei Raumtemp. semikristallin wird³⁰⁾.

cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-3-on (**12**)²⁹⁾: Ausb. aus **11**: 62%, Lit.²⁹⁾ 42%), Schmp. 68°C (Lit.²⁹⁾ 68–70°C). — IR (KBr): 2930 cm^{-1} , 1695, 1450, 1125, 755. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.18$ (m, 1H, 1-H), 2.97 (m, 2H, 2,8-H), 2.61 (dd, $^2J = -15.0$, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, 2-H), 2.35, m, 3H/1.95, m, 1H/1.78, m, 1H/1.64, m, 2H/1.19, m, 1H (4,5,6,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 209.7$ (C-3), 55.4/52.7 (C-1,8), 43.3/42.4 (C-2,4), 27.2/24.6/24.1 (C-5,6,7). — MS (70 eV): m/z (%) = 140 (6, M^{+}), 122 (4, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 112 (6, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 97 (100).

Herstellung von **12** über 3-Cycloocten-1-on (**13**): Oxidation von **10** mit Jones-Reagenz^{8,31)}: Ausb. 41% **13** (Lit.³¹⁾ 66%), Sdp. 80–84°C/12 Torr (Lit.³¹⁾ 80°C/12 Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.48/5.36$ (m, 2H, 3,4-H), 2.90 (d, 2H, 2-H), 2.25 (m, 2H, 8-H), 1.86 (m, 2H, 5-H), 1.64 (m, 2H, 7-H), 1.38 (m, 2H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 212.7$ (C-1), 130.8/123.7 (C-3,4), 43.6/41.6 (C-2,8), 26.6/25.1/24.1 (C-5,6,7).

Oxidation von **13** mit *m*-Chlorperbenzoesäure: 8.5 g (68.5 mmol) **13**, gelöst in 175 ml Dichlormethan, werden bei -5°C unter Rühren langsam mit 14.0 g (73.0 mmol) 90proz. MCPBA in 200 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Temperatur sollte dabei 5°C nicht übersteigen. Nach weiteren 5 h Rühren trennt man die *m*-Chlorperbenzoesäure ab, wäscht das Filtrat mit 3×75 ml 5proz. NaOH, 75 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und 100 ml ges. NaCl-Lösung und trocknet mit MgSO_4 . Beim Einengen der Lösung isoliert man 7.4 g (77%) **12**.

Beide Methoden für die Herstellung von **12** und **10** liefern praktisch dieselbe Gesamtausbeute. Die einfachere Reinigung spricht jedoch zu Gunsten der Sequenz über **13**.

(1 α ,3 E ,8 α)-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-3-on-semicarbazon (**14**): 8.0 g (98 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden mit 7.0 g (64 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid verrieben und in 150 ml Ethanol kurz zum Sieden erhitzt. Zur heiß gefilterten Lösung gibt man 8.97 g (64 mmol) **12** und erhitzt ca. 5 min unter Rückfluß, bis **14** auszufallen beginnt. Man isoliert einen farblosen Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert werden kann. Ausb. 6.9 g (54%), Schmp. 196–197°C (Zers.). — IR (KBr): 3380 cm^{-1} , 3170, 2920, 1680, 1580, 1455, 1415, 1080, 615. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.71$ (s, 1H, NH), 5.90 (bs, 2H, NH_2), 3.17, m, 1H/2.95, m, 1H (1,8-H), 2.80, dd, $^2J = -15.5$, $^3J = 4.3$ Hz, 1H/2.58, dd, $^2J = -15.5$, $^3J = 6.0$ Hz, 1H (2-H), 2.43–1.37 (m, 8H, 4,5,6,7-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 197 (52, M^{+}), 138 (33), 123 (43), 95 (46), 81 (45), 79 (38), 67 (58), 57 (31), 55 (63), 53 (40), 44 (77), 41 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (197.2) Ber. C 54.81 H 7.67 N 21.30
Gef. C 54.86 H 7.61 N 21.33

Umsetzung von **14** mit Selenioxyd: Eine Suspension von 8.0 g (40.6 mmol) **14** in 400 ml wasserfreiem Dioxan wird unter Lichtausschluß und kräftigem Rühren portionsweise mit 18.0 g (162.3 mmol) SeO_2 versetzt. Nach ca. 52 h filtriert man, entfernt das Solvens bei 25–30°C im Rotationsverdampfer und nimmt den Rückstand in 100 ml Ether auf. Die etherische Lösung wird solange mit Wasser extrahiert, bis die Wasserphase farblos ist. Man trocknet mit MgSO_4 und chromatographiert an einer Kieselgelsäule (60 \times 3 cm) mit Toluol/Essigester (7:3). Es werden der Reihe nach folgende Fraktionen eluiert:

1.85 g (20%) *cis*-4,5,6,7,7a,8a-Hexahydrooxireno[3,4]cycloocta[1,2-d][1,2,3]seleniadiazol (**15**). Rötliches Öl. — IR (rein): 2925 cm^{-1} , 1450, 1310, 1285, 1120, 885. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)^{32,33)}: $\delta = 4.12$ (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, 8a-H), 3.56 (dd, 1H, $^2J = -15.1$, $^3J = 8.3$, $^3J \leq 1.0$ Hz, 1H, 4-H), 3.37 (dt, $^3J = 8.8$, $^2J = 3.6$, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, 7a-H), 3.04 (dd, $^2J = -15.1$, $^3J = 9.0$, $^3J \leq 1.0$ Hz, 1H, 4-H), 2.20 (m, 1H, 7-H), 2.08 (m, 1H, 5-H), 1.80–1.60 (m, 3H, 5,6,6-H), 1.02 (m, 1H, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)³⁴⁾: $\delta = 161.0$ (C-3a), 152.9 (C-8b), 59.0 (C-7a), 51.8 (C-8a), 28.1 (C-4), 27.5 (C-5), 27.3 (C-7), 24.6 (C-6)³⁵⁾.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSe}$ (229.1) Ber. C 41.93 H 4.40 N 12.23
Gef. C 42.03 H 4.57 N 11.91

250 mg (3%) *cis*-4,5,6,6a,7a,8-Hexahydrooxireno[4,5]cycloocta[2,1-d][1,2,3]seleniadiazol (**16**). Rötliches Öl. — IR (rein): 2930 cm^{-1} , 1455, 1285, 955, 790, 730. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.07$ (dd, $^2J = -14.3$, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, 8-H), 3.54 (ddd, $^2J = -14.8$, $^3J = 8.5$, $^1J = 2.2$ Hz, 1H, 4-H), 3.23 (dt, $^3J = 8.8$, $^2J = 4.2$ Hz, 1H, 7a-H), 2.83 (m, 2H, 6a-H, 8-H), 2.73 (ddd, $^2J = -15.1$, $^3J = 9.8$, $^3J = 2.2$ Hz, 1H, 4-H), 2.45 (m, 1H, 6-H), 2.00 (m, 1H, 5-H), 1.65 (m, 1H, 5-H), 1.43 (m, 1H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 161.5$ (C-8a), 156.7 (C-3a), 56.4/54.4 (C-6a,7a), 29.0/28.1/26.9/24.9 (C-4,5,6,8)³⁵⁾.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSe}$ (229.1) Ber. C 41.93 H 4.40 N 12.23
Gef. C 41.93 H 4.40 N 12.23

Als 3. Fraktion isoliert man 75 mg (1%) **12**³⁶⁾ und als 4. Fraktion 21 mg (0.3%) 9-Oxabicyclo[4.2.1]non-7-en-1-ol (**18**)^{36,37)}: Schmp. 90°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.96$, dd, 1H/5.76, dd, 1H (7,8-H), 4.97 (m, 1H, 6-H), 3.33 (s, 1H, OH), 1.90, m, 3H/1.58, m, 3H/1.43, m, 2H (2,3,4,5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 134.3/132.7$ (C-7,8), 111.5 (C-1), 81.5 (C-6), 39.2 (C-2), 33.4 (C-5), 23.7/23.1 (C-3,4).

Als letzte Fraktion werden 92 mg (1%) *trans*-4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta[*d*]-1,2,3-seleniadiazol-8,9-diol (**17**) erhalten. Rötli-

ches Öl. — IR (rein): 3350 cm^{-1} , 2930, 1280, 1045, 755. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.15$ (s, 1H, OH), 4.84 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H, 9-H), 3.91 (s, 1H, OH), 3.59 (m, 2H, 4,8-H), 2.73 (m, 1H, 4-H), 1.84, m, 1H/1.67, m, 4H/1.00, m, 1H (5,6,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.0$ (C-3a), 157.0 (C-9a), 77.5/75.4 (C-8,9), 31.4/28.3/26.2/20.4 (C-4,5,6,7)³⁵.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$ (247.1) Ber. C 38.89 H 4.90 N 11.33
Gef. C 38.98 H 4.90 N 11.33

Thermolyse von 15: 450.0 mg (0.20 mmol) **15** werden aus einer Dichlormethanolösung auf 5.0 g Kupferpulver aufgezogen und unter Stickstoff bei einer Badtemp. von 180 °C pyrolysiert. Der Druck wird dabei zunächst auf 7.5 Torr eingestellt und, sobald die Stickstoffentwicklung einsetzt, auf 1 Torr reduziert. Das Thermolysat, das in einer Kühlfalle bei -196 °C ausgefroren wird, besteht aus reinem 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-in (**1**). Farblose Flüssigkeit; Ausb. 40 mg (17%). — IR (CDCl_3): 2920 cm^{-1} , 2200, 1435, 1210, 945. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)^{32,33}: $\delta = 3.37$ (m, 1H, 8-H), 3.07 (dd, $^3J = 3.6$, $^2J = 1.2$ Hz, 1H, 1-H), 2.39 (m, 1H, 7-H), 2.20 (m, 2H, 4-H), 2.09 (m, 1H, 5-H), 1.78 (m, 1H, 7-H), 1.68 (m, 1H, 5-H), 1.60 (m, 1H, 6-H), 1.42 (m, 1H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 96.9/93.1$ (C-2,3), 60.9 (C-8), 45.6 (C-1), 35.5 (C-5), 30.6 (C-7), 20.3/19.1 (C-4,6). Beim Abkühlen auf 231 K sind alle $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale stark verbreitert, wobei der Effekt für die Signale bei 19.1, 30.6 und 96.9 am stärksten ausgeprägt und schon bei 243 K gut zu erkennen ist. — GC-MS (HRGC 5160 Carlo Erba, 25-m-Kapillarsäule SE 52 mit Stickstoff als Trägergas/MAT 700 Ion Trap): m/z (%) = 122 (10, M^+), 121 (5, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 120 (43, $[\text{M} - 2\text{H}]^+$), 85 (64), 83 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25
Gef. C 78.37 H 8.39

Herstellung von cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (**2**)⁹

In Lit.⁹ ist eine ausführliche Charakterisierung der Verbindungen **20**, **21** und **22** gegeben.

Herstellung von cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-in (**3**)

trans-5-Cycloocten-1,2-diol (**23**)¹¹: Ausb. 32% (Lit.¹¹ 53%), Sdp. 80–82 °C/0.2 Torr (Lit.¹¹ 99–100 °C/0.45 Torr). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 5.52$ (m, 2H, 5,6-H), 4.43 (br. s, 2H, OH), 3.41 (m, 2H, 1,2-H), 2.29, m, 2H/1.97, m, 4H/1.42, m, 2H (3,4,7,8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 128.9$ (C-5,6), 72.6 (C-1,2), 33.4 (C-3,8), 22.6 (C-4,7).

5-Cycloocten-1,2-dion (**24**)¹¹: Ausb. 21%; die Oxidation mit Clayfen^{12,13} in Pentan, Benzol oder Dichlormethan unter Rückfluß führt nicht zu einer Ausbeutesteigerung. Mit BaMnO_4 ¹⁴ in CH_2Cl_2 bei Raumtemp. ist die Ausb. an **24** noch geringer. Schmp. 35–36 °C (Lit.¹¹ 35–36 °C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.77$ (m, 2H, 5,6-H), 2.55 (m, 4H, 3,8-H), 2.30 (m, 4H, 4,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 207.4$ (C-1,2), 130.3 (C-5,6), 38.2 (C-3,8), 21.4 (C-4,7).

Oxidation von 24 mit m-Chlorperbenzoesäure: Zu 5.0 g (36 mmol) **24** in 100 ml Dichlormethan tropft man bei -10 bis -15 °C unter Rühren 7.8 g (41 mmol) 90proz. MCPBA in 150 ml CH_2Cl_2 . Nach ca. 7 h erwärmt man auf 15–20 °C und rührt noch weitere 20 h. Die ausgefallene m-Chlorperbenzoesäure wird abgetrennt und das Filtrat mit 3 × 150 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und dann mit 200 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Die mit MgSO_4 getrocknete organische Phase wird vom Solvens befreit und an einer Kieselgelsäule (80 × 3 cm) chromatographiert. Mit Dichlormethan/Essigester (19:1) eluiert man zunächst 600 mg nicht umgesetztes **24** und als zweite Fraktion 900 mg (16%) cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-4,5-dion (**25**). Farblose Kristalle, Schmp. 104–106 °C. — IR (KBr): 2970 cm^{-1} , 1700, 1460, 1410, 1110, 1040, 1010, 930, 890, 770. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)³²: $\delta = 2.97$ (m, 2H, 1,8-H), 2.70 (m, 4H, 3,6-H),

2.39, m, 2H/1.44, m, 2H (2,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 206.3$ (C-4,5), 54.3 (C-1,8), 34.9 (C-3,6), 22.6 (C-2,7)³⁵.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 O 31.13
Gef. C 62.49 H 6.61 O 30.90

Variation der Versuchsbedingungen Temperatur, Reaktionszeit, Molverhältnis, pH-Wert, Zusatz von aktiviertem KF^{15,16} führten nicht zu mehr **25**, sondern lediglich in wechselnden Ausbeuten zu der etwas langsamer laufenden Fraktion von 3,4,7,8-Tetrahydro-2,9-oxonindion (**26**). Farblose Flüssigkeit. — IR (rein): 2940 cm^{-1} , 1795, 1750, 1700, 1465, 1100, 1035, 950, 735. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.41$ (m, 2H, 5,6-H), 2.47 (m, 8H, 3,4,7,8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 168.7$ (C-2,9), 128.7 (C-5,6), 35.0 (C-3,8), 22.0 (C-4,7). — MS (70 eV): m/z (%) = 154 (6, M^+), 126 (40, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 85 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 O 31.13
Gef. C 62.15 H 6.43 O 31.42

Herstellung von 3 durch Dihydraxon-Oxidation und „in situ“-Abfangreaktion zu 28: Eine Lösung von 200 mg (1.2 mmol) **25** in 6 ml Ethanol wird langsam unter Rühren zu einer -10 °C kalten Lösung von 160 mg (3.2 mmol) Hydrazinhydrat in 2 ml Ethanol getropft. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen und rührt noch weitere 30 min. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile bei 1 Torr/Raumtemp. bleiben 200 mg (1.1 mmol) cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-4,5-dion-dihydraxon (**27**) zurück (Rohausb. 91%), die sofort weiterverarbeitet werden müssen. Man nimmt das zähflüssige Öl in 20 ml wasserfreiem Benzol auf, gibt 1.20 g (3.2 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) zu und tropft unter Rühren 1.40 g (3.2 mmol) Bleitetraacetat, gelöst in 8 ml wasserfreiem Benzol, zu. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Benzol an einer Kieselgelsäule (60 × 3 cm) chromatographiert. Nach unverbrauchtem TCPD isoliert man als zweite Fraktion das Abfangprodukt von **3**: cis-10,11,12,13-Tetraphenyl-5-oxatricyclo[7.4.0.0^{4,6}]trideca-1(9),10,12-trien (**28**), das aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 39 mg (8%), farblose Kristalle, Schmp. 210–214 °C. — IR (KBr): 3050 cm^{-1} , 1600, 1490, 1440, 1400, 1070, 1025, 925, 760, 740, 700. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)³²: $\delta = 7.10$ (m, 10H, arom. H), 6.75 (m, 10H, arom. H), 3.07 (m, 2H, 4,6-H), 2.80, m, 2H/2.61, m, 2H (2,8-H), 2.22, m, 2H/1.74, m, 2H (3,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.3/140.9/140.6/139.3/138.7$ (2 × 5 quart. arom. C), 131.2/131.0/131.0/130.3/127.4/127.3/126.4/126.3/126.0/125.0 (2 × 10 arom. CH), 56.7 (C-4,6), 29.6/25.7 (C-2,3,7,8). — MS (70 eV): m/z (%) = 478 (100, M^+), 434 (36), 421 (20), 91 (36).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}$ (478.6) Ber. C 90.34 H 6.32 O 3.34
Gef. C 90.07 H 6.45 O 3.48

(1 α ,4 α ,5 β ,8 α)-4,5-Dibrom-9-oxabicyclo[6.1.0]nonan (**32**): Durch Epoxidierung von 1,5-Cyclooctadien (**19**) erhält man in 59proz. Ausbeute^{9,31} cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (**29**), das mit elementarem Brom die Bicyclen **30**¹⁸ und **31**¹⁸ liefert. Unter unseren Bedingungen konnten wir allerdings 39% **32** finden: 5.0 g (40.3 mmol) **29** werden in 80 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Rühren bei -65 °C so langsam mit 5.2 g (32.5 mmol) Brom in 8 ml CH_2Cl_2 versetzt, daß die Temperatur der Lösung -60 °C nicht übersteigt. Man läßt noch 30 min bei -65 °C nachreagieren, entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer und nimmt den Rückstand unter leichtem Erwärmen in n-Hexan auf. Bereits bei Raumtemp. beginnt sich **32** abzuschleiden. Ausb. 4.5 g (39%), Schmp. 107–109 °C. — IR (KBr): 2985 cm^{-1} , 2930, 1465, 1415, 1225, 1210, 1190, 1165, 1075, 1050, 1020, 920, 905, 835, 780. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.79$, m, 1H/4.71, m, 1H (4,5-H), 3.17, m, 1H/3.08, m, 1H (1,8-H), 2.69, m, 2H/2.30, m, 1H/2.14, m, 3H/1.63, m,

2H (2,3,6,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.9/54.5/54.4/52.3$ (C-1,4,5,8), 32.5/30.6 (C-3,6), 24.4/23.6 (C-2,7). — MS (70 eV): m/z (%) = 284 (1, M^+ , Br_2 -Muster), 203 (19, $[\text{M} - \text{Br}]^+$, Br-Muster), 123 (26), 105 (19), 95 (100).

Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abkühlen auf -15°C 6.3 g (55%) weitere Kristalle ab. Es handelt sich um 2,6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**30**) und 2,5-Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**31**)^{36,38,39}. Laut $^{13}\text{C-NMR}$ beträgt das Verhältnis **30**:**31** = 10:1 (Lit.¹⁸) 1.7:1).

Bei der alternativen Synthesesequenz für **32** läßt man **19** mit elementarem Brom^{19–21} reagieren, wodurch bei höherem Umsatz überwiegend die Tetrabromide **33** und **34** entstehen. Bei 85% Gesamtausbeute haben wir ein Verhältnis Dibromid:Tetrabromid = 1:9 gefunden. Besser eignet sich die Bromierung von **19** mit dem Dioxan-Brom-Komplex²², wobei wir in 41% Ausb. *trans*-5,6-Dibrom-1-cycloocten (**35**) erhalten haben³⁶. Schmp. 34–35°C (Lit.²²) 33–35°C). Die Epoxidierung von **35** mit *m*-Chlorperbenzoesäure nach Lit.¹⁸ liefert 45% **32**.

Umsetzungen von 32 mit Basen: Bei dem Versuch **32**, unter Stickstoff mit Basen wie DBN oder $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ einfach zu dehydrobromieren, läßt sich kein Monobromid **37** nachweisen. Die Reaktion ist in wasserfreiem THF bei 20–40°C recht uneinheitlich. Bei der anschließenden Filtration über Kieselgel werden lediglich die Umlagerungsprodukte **30** und **31** erhalten (Ausb. 13%, Verhältnis **30**:**31** = 15:1).

Umsetzung von 35 mit Base^{22,40}: Zu einer -10°C kalten Lösung von 75.0 g (0.28 mol) **35** in 170 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Rühren 47.1 g (0.42 mol) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ in 200 ml wasserfreiem THF. Die Temperatur sollte dabei 0°C nicht übersteigen. Nach weiteren 2 h bei 15–20°C entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt das entstandene 1-Brom-1,5-cyclooctadien (**36**)³⁶ durch Destillation. Ausb. 37.2 g (71%) (Lit.⁴⁰) 44%), Sdp. 95–98°C/12 Torr (Lit.⁴⁰) 88–92°C/5.0 Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.02$ (m, 1H, 2-H), 5.55 (m, 2H, 5,6-H), 2.81, m, 2H/2.40, m, 2H/2.32, m, 4H(3,4,7,8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 130.2/128.2/127.8$ (C-2,5,6), 125.0 (C-1), 38.9 (C-8), 28.2/27.4/27.1 (C-3,4,7).

cis-4-Brom-9-oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (**37**): Zu 37.0 g (0.198 mol) **36** in 300 ml Dichlormethan tropft man bei -10°C unter Rühren 40.4 g (0.211 mol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 500 ml CH_2Cl_2 . Die Temp. sollte -5°C nicht übersteigen. Danach rührt man noch weitere 4 h, wobei die Temp. langsam auf 10–15°C erhöht wird. Die gebildete *m*-Chlorperbenzoesäure wird abfiltriert und das Filtrat mit 500 ml 5proz. NaOH, 2 \times 300 ml gesätt. NaHCO_3 - und 300 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die mit MgSO_4 getrocknete organische Phase wird eingeeengt und über Kieselgel filtriert. Mit CH_2Cl_2 lassen sich 12.0 g (30%) **37** eluieren. Schmp. 50–52°C. — IR (KBr): 2900 cm^{-1} , 1480, 1430, 1035, 985, 930, 915, 830, 740. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.01$ (t, 1H, 5-H), 3.01 (m, 2H, 1,8-H), 3.00, m, 1H/2.40, m, 2H/2.28, m, 1H/2.06, m, 4H (2,3,6,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 130.5$ (C-5), 124.4 (C-4), 56.1/56.0 (C-1,8), 34.3 (C-3), 27.8/27.5/24.3 (C-2,6,7). — MS (70 eV): m/z (%) = 202/204 (1/1, M^+ , Br-Muster), 123 (46, $[\text{M} - \text{Br}]^+$), 105 (24), 95 (51), 81 (34), 79 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}$ (203.1) Ber. C 47.31 H 5.46 Br 39.35
Gef. C 47.50 H 5.59 Br 38.87

Dehydrobromierung von 37 zu 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-in (3): Zu 1.1 g (9.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat und einer Spatelspitze [18]Krone-6 in 10 ml *n*-Hexan tropft man bei 55–60°C unter Stickstoff und kräftigem Rühren 2.0 g (9.8 mmol) **37**, gelöst in 40 ml *n*-Hexan. Nach 90 min kühlt man auf Raumtemp. ab und gibt so viel Wasser zu, bis der gesamte Feststoff gelöst ist. Die organische Phase wird mit 50 ml Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei -10 bis -15°C bleibt ein Gemisch aus **3** und unumgesetztem **37** zurück, das bei $25^\circ\text{C}/0.2$ Torr isotherm destilliert wird. Zur weiteren Reinigung wird das Destillat nochmals diesen Bedingungen unterworfen. Der Rückstand besteht aus 1.3 g **37**, das erneut eingesetzt werden kann. In der Kühlfalle werden 80 mg (19%, bez. auf den Umsatz) **3** aufgefangen. Farblose Flüssigkeit. — IR (CDCl_3): 2920 cm^{-1} , 2200, 1430, 1210, 945. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.90$ (m, 2H, 1,8-H), 2.45, m, 2H/1.61, m, 2H (2,7-H), 2.35, m, 2H/2.20, m, 2H (3,6-H). Aus Doppelresonanzexperimenten geht hervor, daß die 3J -Kopplungen zwischen dem bei höchstem Feld ($\delta = 1.61$) im Anisotropiebereich von Oxiranring und Dreifachbindung gelegenen pseudoaxialen Protonen 2,7-H und den Nachbarprotonen 3,6-H 13.0 bzw. 4.0 Hz betragen, was mit der ausschließlichen Population von **3a** übereinstimmt. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 98.8$ (C-4,5), 56.0 (C-1,8), 32.7 (C-2,7), 17.5 (C-3,6). — GC-MS (Bedingungen wie oben): m/z (%) = 121 (10, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 107 (11, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 93 (11), 91 (26), 79 (14), 78 (100), 77 (19).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25
Gef. C 78.33 H 8.43

Umsetzung der 9-Oxabicyclo[6.1.0]nonine 1–3 mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP): Zu 34 mg (0.28 mmol) Alkin **1**, **2** oder **3** in 10 ml Toluol gibt man 220 mg (0.6 mmol) TPCP, rührt 30 min bei Raumtemp. und erhitzt anschließend noch 30 min unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (30 \times 2.5 cm) mit Dichlormethan chromatographiert. Nach nicht umgesetztem TPCP isoliert man das Cycloaddukt, das aus Methanol umkristallisiert wird. Aus der quantitativ ablaufenden Reaktion lassen sich bei dieser Aufarbeitung ca. 114 mg (85%) Produkt **38**, **39**⁹ bzw. **28** erhalten.

10,11,12,13-Tetraphenyl-3-oxatricyclo[7.4.0.0^{2,4}]trideca-1(9),10,12-trien (**38**): Farblose Kristalle mit Schmp. 248°C. — IR (KBr): 2925 cm^{-1} , 1600, 1490, 1435, 1400, 1360, 1070, 1025, 860, 760, 740, 700. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.32$, m, 1H/7.24, m, 1H/7.03–7.20, m, 6H/6.97, m, 3H/6.88, m, 1H/6.84, m, 2H/6.75, m, 4H/6.63, m, 1H/6.60, m, 1H (aromat. H), 4.09 (d, 1H, 1-H), 3.11 (m, 1H, 12-H), 2.72 (m, 1H, 8-H), 2.62 (m, 1H, 8-H), 2.14, m, 1H/1.75, m, 1H/1.65, m, 1H/1.50, m, 2H/1.25, m, 1H (8,9,10,11-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 142.7/141.8/140.8/140.6/140.5/140.4/140.0/139.7/139.2$ (9 quart. aromat. C, 1 Signal verdeckt), 131.7/131.5/131.4/131.2/130.8/130.2/129.1/127.5/127.1/127.0/126.9/126.5/126.5/126.4/126.3/126.0/125.9/125.1/125.1 (20 aromat. CH), 59.3/57.2 (C-1,12) 29.7/29.3/28.7/24.8 (C-8,9,10,11). — MS (70 eV): m/z (%) = 478 (100, M^+), 436 (15), 435 (40), 417 (14), 393 (17), 315 (10).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}$ (478.6) Ber. C 90.34 H 6.32
Gef. C 90.01 H 6.44

CAS-Registry-Nummern

1: 117409-62-8 / 2: 106543-68-4 / 3: 117409-63-9 / 4: 1700-10-3 / 5: 117409-64-0 / 6: 117409-65-1 / 7: 57559-43-0 / 8: 117409-66-2 / 9: 57338-09-7 / 10: 4114-99-2 / 11 (Isomer 1): 64312-49-8 / 11 (Isomer 2): 29077-87-0 / 12: 117409-67-3 / 13: 4734-90-1 / 14: 117409-68-4 / 15: 117409-69-5 / 16: 117409-70-8 / 17: 117409-71-9 / 18: 37996-45-5 / 19: 111-78-4 / 23: 117468-07-2 / 24: 35353-89-0 / 25: 117409-72-0 / 26: 117409-73-1 / 27: 117409-74-2 / 28: 117409-75-3 / 29: 117468-08-3 / 30: 66137-79-9 / 31: 64274-69-7 / 32: 97885-87-5 / 33: 22412-91-5 / 34: 22412-90-4 / 35: 117468-09-4 / 36: 57559-44-1 / 37: 117409-76-4 / 38: 117409-77-5 / 39: 106543-69-5 / TPCP: 479-33-4

¹⁾ C. Antony-Mayer, H. Meier, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2013.

²⁾ H. Meier, C. Antony-Mayer, C. Schulz-Popitz, G. Zerban, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1087.

- ³⁾ H. Meier, C. Schulz-Popitz, H. Petersen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 270.
- ⁴⁾ G. L. Grunewald, J. M. Grindel, P. N. Patil, K. N. Salman, *J. Med. Chem.* **19** (1976) 10.
- ⁵⁾ Vgl. auch G. E. Heasley, J. McCall Bundy, V. L. Heasley, S. Arnold, A. Gipe, D. McKee, R. Orr, S. L. Rodgers, D. F. Shellhamer, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2793.
- ⁶⁾ Vermutlich dominiert die *trans*-Verbindung.
- ⁷⁾ Vgl. J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins, J. P. Arrington, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 423.
- ⁸⁾ A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones, A. J. Lemin, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2548.
- ⁹⁾ H. Meier, W. Mayer, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 685.
- ¹⁰⁾ W. Mayer, *Dissertation*, Univ. Mainz, 1988.
- ¹¹⁾ Vgl. P. Yates, E. Lewars, P. McCabe, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 1548.
- ¹²⁾ A. Cornelis, P. Laszlo, *Synthesis* **1980**, 849.
- ¹³⁾ A. Cornelis, P. Y. Herzé, P. Laszlo, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 5035.
- ¹⁴⁾ H. Firouzabadi, E. Ghaderi, *Tetrahedron Lett.* **19** (1978) 839.
- ¹⁵⁾ F. Camps, J. Coll. A. Messeguer, M. A. Pericás, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3895.
- ¹⁶⁾ F. Camps, J. Coll, A. Messeguer, F. Pujol, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5402.
- ¹⁷⁾ Vgl. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., S. 321, W. A. Benjamin Inc., New York 1982, und C. H. Hassal, *Org. React.* **9** (1957) 73.
- ¹⁸⁾ S. G. Davies, M. E. C. Polywka, S. E. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1461.
- ¹⁹⁾ S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, H. Tezuka, S. Sawada, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 270.
- ²⁰⁾ G. Eglinton, W. McCrae, R. A. Raphael, J. A. Zabkiewicz, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 474.
- ²¹⁾ H. J. Franz, W. Höbold, R. Höhn, G. Müller-Hagen, R. Müller, W. Pritzkow, H. J. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* [2] **312** (1970) 622.
- ²²⁾ Vgl. G. Cardinale, J. C. Grimmelikhuisen, J. A. M. Laan, J. P. Ward, *Tetrahedron* **40** (1984) 1881.
- ²³⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- ²⁴⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907.
- ²⁵⁾ M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3607.
- ²⁶⁾ U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, Washington 1982.
- ²⁷⁾ QCPE-Programme 353, 395.
- ²⁸⁾ Vgl. die Ergebnisse bei anderen winkelgespannten Cycloalkinen: A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **109** (1983) 189, und dort zitierte Literatur.
- ²⁹⁾ D. L. Whalen, J. D. Cooper, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 432.
- ³⁰⁾ Stereoisomerengemisch: Verhältnis ungefähr 1:1.
- ³¹⁾ Vgl. N. Heap, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 164.
- ³²⁾ Signalzuordnung mit homonuklearen Doppelresonanz- und IN-DOR-Experimenten.
- ³³⁾ Signalzuordnung mit 2D-Messung (COSY 45).
- ³⁴⁾ Signalzuordnung mit heteronuklearen Doppelresonanz-Experimenten.
- ³⁵⁾ Ein EI-Massenspektrum konnte von der Verbindung nicht erhalten werden.
- ³⁶⁾ Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe.
- ³⁷⁾ M. Barrelle, M. Apparau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2016.
- ³⁸⁾ Vgl. G. Haufe, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4365.
- ³⁹⁾ Vgl. G. Haufe, E. Kleinpeter, M. Mühlstädt, *Monatsh. Chem.* **109** (1978) 575.
- ⁴⁰⁾ Modifizierte Vorschrift nach E. Cotsaris, E. W. Della, *Austr. J. Chem.* **33** (1980) 2561.

[241/88]