

Elektroreduktion organischer Verbindungen, 20<sup>[1]</sup>

## Darstellung von Bicyclo[*n*.1.0]alkanen durch elektrochemische Reduktion von 1,3-Dibromcycloalkanen

Joachim Hoffmann<sup>[2]</sup> und Jürgen Voß\*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 21. Juni 1991

**Key Words:** Electrochemical reduction / Bicyclo[*n*.1.0]alkanes / Cycloalkanes, 1,3-dibromo / Hunsdiecker reaction / 1,3-Cycloalkanedicarboxylic acids

### Preparation of Bicyclo[*n*.1.0]alkanes by Electrochemical Reduction of 1,3-Dibromocycloalkanes

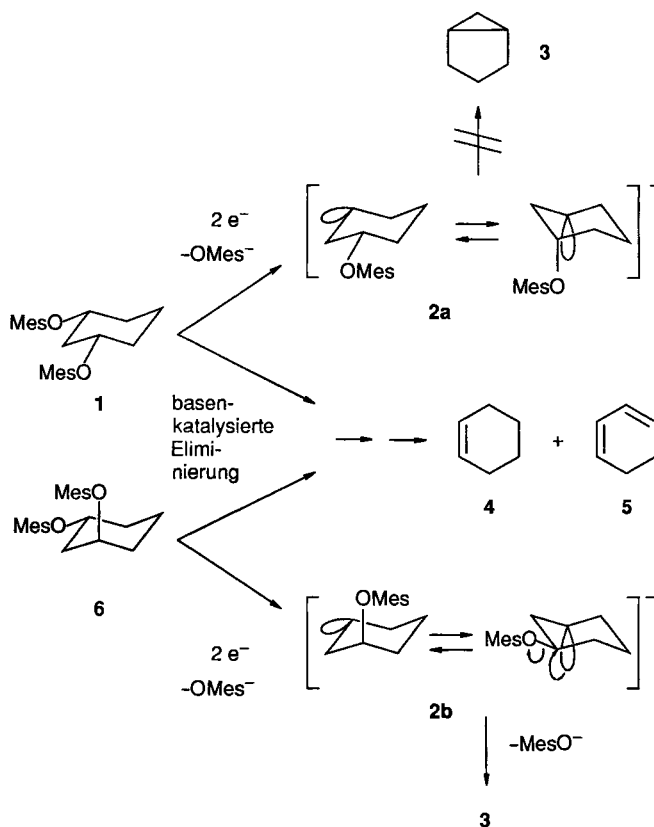
Good yields of bicyclo[2.1.0]pentane (**17**) and bicyclo[3.1.0]hexane (**3**) are obtained on electroreduction of the corresponding 1,3-dibromocycloalkanes. The results do not depend upon

the stereochemistry of the starting material (**14** vs. **15** or **11** vs. **12**).

Die Bildung cyclischer Verbindungen durch elektrochemische Reduktion von Dihalogenalkanen ist seit etwa 30 Jahren bekannt und wurde auch zur Darstellung hochgespannter bi- und tricyclischer Verbindungen eingesetzt<sup>[3–6]</sup>. Wir haben diese Untersuchungen mit Blick auf den stereochemischen Ablauf der Reduktion fortgeführt. In substituierten Cycloalkanen besitzen die Abgangsgruppen eine fixierte Anordnung. Dementsprechend übt bei *cis*- und *trans*-1,3-Cyclohexandiyl-bismethansulfonaten (**1**) und (**6**) die relative Anordnung der Abgangsgruppen einen Einfluß auf die Produktbildung aus<sup>[2,7,8]</sup>. So ergibt die Reduktion von **6** größere Mengen Bicyclo[3.1.0]hexan (**3**), die Reduktion von **1** fast nur Cyclohexen (**4**). Aus dieser Selektivität wurde geschlossen, daß die stereochemische Information während des Reaktionsablaufes größtenteils erhalten bleibt. Deshalb wurde die Bildung einer anionischen Zwischenstufe **2** unter Retention postuliert. In einer intramolekularen Substitution greift das anionische Zentrum in **2** den Kohlenstoff an, der die zweite Abgangsgruppe trägt. Für einen solchen Reaktionsablauf ist die *trans*-Anordnung (**2b**) der Abgangsgruppen essentiell, da nur diese einen Rückseitenangriff des gebildeten Carbanions zuläßt.

Im folgenden beschreiben wir die Elektroreduktion einiger 1,3-Dibromcycloalkane, wobei neben der Stereochemie die Ringgröße von Interesse war. Die als Modellverbindungen gewählten *cis*- und *trans*-1,3-Dibromcycloalkane **11**, **12**, **14** und **15** ermöglichen einen Vergleich mit der Reduktion der Mesylate **1** und **6**. Der Einfluß der Ringgröße ist wichtig, weil sich durch Reduktion offenkettiger nicht aktivierter Edukte nur Cyclopropane in hohen Ausbeuten gewinnen lassen<sup>[9]</sup>. Die größeren Ringsysteme entstehen aus Entropiegründen meist in äußerst geringen Ausbeuten (Cyclobutan) oder gar nicht (Cyclopentan und größere Ringe)<sup>[3]</sup>. Aus der Reduktion von **11**, **12**, **14** und **15** sollten Bicyclen hervorgehen, die als gemeinsames Strukturelement den Cyclopropanring besitzen, daneben jedoch im Falle des Bicy-

clo[2.1.0]pentans (**17**) den Cyclobutan- und im Falle des Bicyclo[3.1.0]hexans (**3**) den Cyclopentanring. Da die Bildungstendenzen der beiden Strukturelemente gegenläufig sind, war nicht klar, welcher dieser Effekte dominieren würde. Eine weitere Frage war für uns, ob sich die elektrochemische Reduktion präparativ nutzen läßt. Zur Synthese der beiden erwarteten bicyclischen Produkte existieren konventionelle chemische Methoden, z. B. für **3** die Simmons-Smith-Reaktion<sup>[10]</sup>. Die Darstellung von **17** erfordert dage-

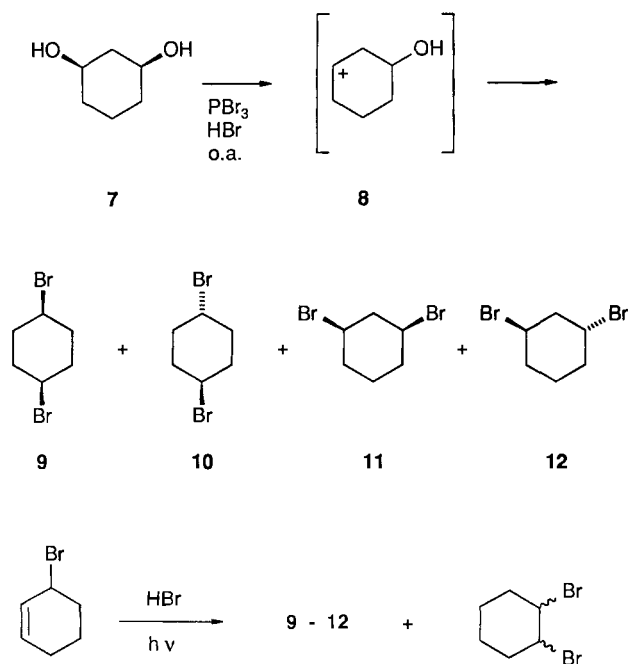


gen eine mehrstufige Synthese<sup>[11]</sup>, so daß die elektrochemische Reaktion vorteilhafter sein könnte.

Obwohl die 1,3-Dibromcycloalkane einfache Strukturen aufweisen, ist ihre Synthese mit großen Schwierigkeiten verbunden. In der Literatur der letzten 30 Jahre findet man eine Vielfalt von Darstellungsvorschriften für die *cis*- und *trans*-1,3-Dibromcyclohexane (**11**, **12**)<sup>[8,12]</sup>. Meistens wurden die einfach zugänglich 1,3-Cyclohexandiole als Ausgangssubstanzen für eine nucleophile Substitution mit unterschiedlichen Bromierungsreagentien (HBr, PBr<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>/Br<sub>2</sub> u. a.) eingesetzt. Aus diesen Umsetzungen gehen aber Produktmischungen hervor. So führt die Reaktion von *cis*-1,3-Cyclohexandiol (**7**) nie stereoselektiv zu *cis*-1,3-Dibromcyclohexan (**11**), sondern stets zu einer Mischung isomerer Dibromcyclohexane. Im durch S<sub>N</sub>1-Reaktion gebildeten Carbenium-Ion **8** geht die stereochemische Information verloren, und es bilden sich sowohl *cis*- (**11**) als auch *trans*-1,3-Dibromcyclohexan (**12**). Zum anderen entstehen durch Hydridverschiebung die Regioisomeren *cis*- und *trans*-1,4-Dibromcyclohexan (**9**, **10**). Hauptprodukt ist tatsächlich **10**, das aus der Isomerenmischung rein auskristallisiert. Sämtliche Versuche zur Trennung der isomeren Dibromcyclohexane scheiterten<sup>[18]</sup>. Auch Versuche, die Alkoholfunktionen durch andere Abgangsgruppen, z. B. Sulfonsäureester, zu ersetzen, blieben ohne Erfolg, ebenso wie die photochemische Addition von Bromwasserstoff an die Doppelbindung des 3-Brom-1-cyclohexens. Hierbei wurden alle sechs möglichen diastereomeren Dibromcyclohexane in der Produktmischung identifiziert<sup>[2,8]</sup>.

Wegen dieser Schwierigkeiten ist es nicht verwunderlich, daß auch heute noch falsche physikalische Daten für einige der Dibromcyclohexane in einem der wichtigsten Nachschlagewerke, dem *CRC-Handbook of Chemistry and Physics*<sup>[13]</sup>, angegeben sind.

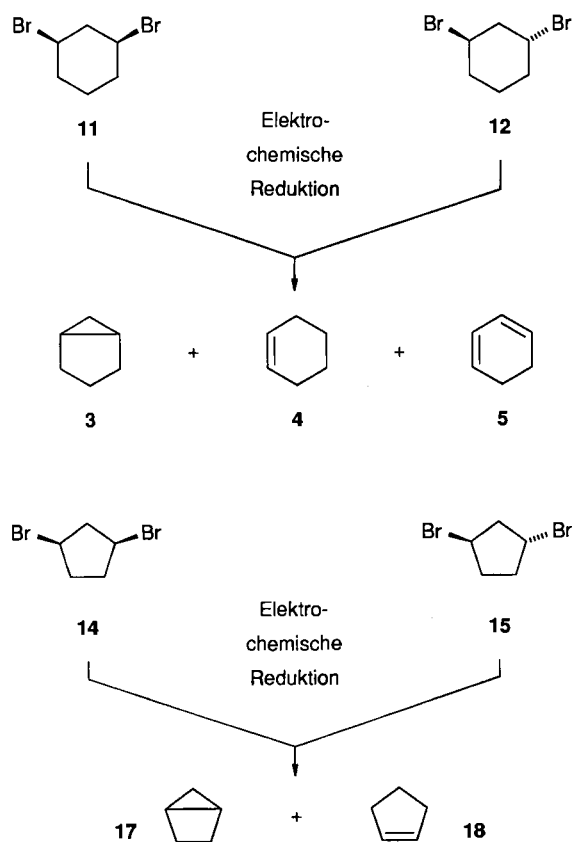
Zur Lösung des Problems wurde eine Variante der Hunsdiecker-Reaktion eingesetzt<sup>[14]</sup>. Die für die Hunsdiecker-Re-



aktionen benötigten Carbonsäuren sind einfach zugänglich. *cis*-1,3-Cyclohexandicarbonsäure (**16**) wurde durch katalytische Hydrierung von Isophthalsäure-diethylester<sup>[15]</sup>, *cis*-1,3-Cyclopentandicarbonsäure (**13**) durch Oxidation von Norbornen<sup>[16]</sup> gewonnen. Die 1,3-Cycloalkandicarbonsäuren wurden mit Brom und rotem Quecksilberoxid unter Belichtung zu den 1,3-Dibromcycloalkanen umgesetzt. Zwar war auch diese Reaktion nicht stereospezifisch, aber im Gegensatz zur nucleophilen Substitution entstanden aus **13** nur die beiden diastereomeren *cis*- und *trans*-1,3-Dibromcyclopentane (**14**, **15**) im Verhältnis 1:1. Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Reaktion von **16**. Die Ausbeuten lagen bei 60%. Für eine Trennung oder zumindest Anreicherung der Diastereomeren bot sich die präparative Gaschromatographie an. Die Retentionszeiten der *cis*- und *trans*-1,3-Dibromcycloalkane weisen eine hinreichende Differenz auf, so daß das zuerst eluierende *trans*-Dibromcycloalkan in fast reiner, das zuletzt eluierende in angereicherter Form (>60%) gewonnen werden konnte.

Die elektrochemische Reduktion der 1,3-Dibromcycloalkane wurde potentiostatisch in einer geteilten Zelle (Abb. 1) mit zwei Platinelektroden durchgeführt. Es wurde bei  $-1.0$  V vorelektrolysiert, danach das Substrat im Katholyten gelöst und die Elektrolyse bei dem benötigten Arbeitspotential ( $-1.8$  bis  $-2.0$  V) fortgeführt. Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch. Zur Strukturaufklärung wurde ein kleiner Teil der Mischung gaschromatographisch aufgetrennt und die Produkte anschließend anhand ihrer NMR-Spektren identifiziert (vgl. Tab. 1).

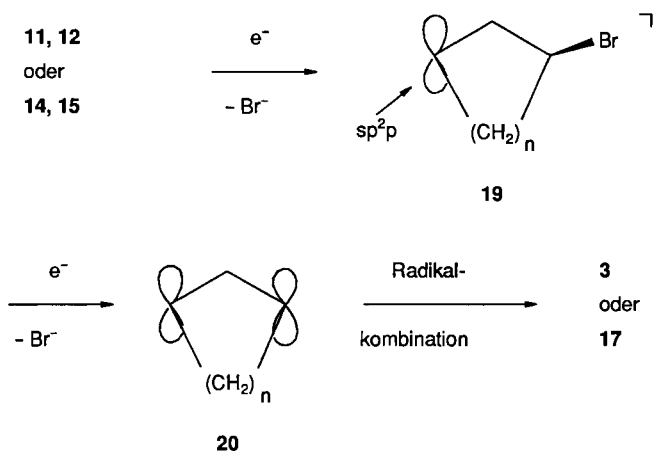
Die Edukte wurden in reiner Form (**15**) oder, wie im Falle der *cis*- und *trans*-1,3-Dibromcyclohexane (**11**, **12**) und des *cis*-1,3-Dibromcyclopentans (**14**), in Form einer angereicherten Mischung eingesetzt. In Kontrollexperimenten wurden darüber hinaus die Diastereomerenmischungen aus den Mittelfractionen der präparativen Trennungen der Dibromcycloalkane elektrolysiert. Hauptprodukte waren in allen Fällen die erwarteten bicyclischen Kohlenwasserstoffe **3** und **17**. Im Vergleich zur Reduktion der 1,3-Cycloalkandiyli-bismethansulfonate<sup>[7,17]</sup> entstand **3** in sehr guter Ausbeute (70–80%). Die Reduktion der Dibromcyclopentane **14** und **15** lieferte ähnlich gute Resultate. Man kann daher den Schluß ziehen, daß die Ringgröße des Substrates ohne Belang für die Produktbildung ist. Die Bildung des Bicyclus ist aus Entropiegründen in jedem Fall begünstigt, auch wenn dabei neben dem Dreiring die ungünstigeren Vier- und Fünfringe entstehen. Als Nebenprodukte wurden Cyclohexen (**4**), 1,3-Cyclohexadien (**5**) und Cyclopenten (**18**) (je ca. 10%) identifiziert.



Überraschenderweise übt der unterschiedliche Diastereomeregehalt der Substratmischungen keinerlei Einfluß auf die Produktbildung bzw. -verhältnisse aus. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Elektroreduktion der Methansulfonate **1** und **6**, von denen sich nur das *trans*-Diastereomer **6** in nennenswerten Mengen zu **3** reduzieren ließ. Deshalb gehen wir davon aus, daß die Reduktion der Methansulfonsäureester und der Dibromcyclohexane nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgt. Für die Methansulfonate wurde ein Reaktionsweg über das Carbanion **2** formuliert. Wegen des stark negativen Reduktionspotentials, das zur Reduktion der Methansulfonsäureester erforderlich ist ( $< -2.0$  V), kommt es zur Zersetzung des Elektrolyten, wobei sich aus dem Leitsalz Tripropylamin bildet, das eine Eliminierung von Methansulfonsäure induziert<sup>[17]</sup>. Bei der Reduktion der 1,3-Dibromcycloalkane scheint in einem der Reaktionsschritte eine Äquilibrierung zu erfolgen. Im ersten Schritt wird ein Elektron auf das Substratmolekül übertragen, und es kommt zur Abspaltung eines Bromid-Ions. Das Radikal **19** verliert die vorgegebene Konfiguration, bevor es Folgereaktionen eingeht.

Von **19** führen zwei Wege zu den bicyclischen Endprodukten. Entweder wird ein weiteres Elektron übertragen. Das gebildete Anion besitzt nun wieder einen  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff. Aus sterischen Gründen sollten die negative Ladung (axiale Ausrichtung) und die zweite, im Molekül verbliebene Abgangsgruppe (äquatoriale Ausrichtung) eine *trans*-Anordnung einnehmen. Diese Orientierung begünstigt, wie schon für die Methansulfonate beschrieben wurde, die intramolekulare, nucleophile Substitution. Oder das

zweite Elektron wird auf die C,Br-Bindung von **19** übertragen, es wird Bromid eliminiert, und zurück bleibt das Diradikal **20**, das durch intramolekulare Radikalkombination zu den bicyclischen Produkten reagiert. Anhand der Reaktionsergebnisse ist es zur Zeit nicht möglich, den tatsächlich durchlaufenen Reaktionsweg festzulegen<sup>[18]</sup>.



Die geringe Bildungstendenz der olefinischen Produkte **4**, **5** und **18** aus **11**, **12**, **14** und **15** ist wahrscheinlich dem niedrigeren Reduktionspotential zuzuschreiben. Mit ca.  $-1.8$  bis  $-2.0$  V liegen die Arbeitspotentiale noch vor dem Potential der Elektrolytzersetzung. Es wurde dementsprechend nur wenig Tripropylamin und Dimethylamin gefunden, weil die basenkatalysierte Eliminierung in geringerem Umfang abläuft.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270. Wegen der relativen Lage der Signale der Cyclopropanprotonen wurde auf Tetramethylsilan als internen Standard verzichtet. – MS: Varian CH 7 bei 70 eV. – Präparative Gaschromatographie: Shimidazu GC 8A. Trennung der Dibromcycloalkane: Stahlsäule (1.5 m × 7 mm, gefüllt mit 10% FFAP auf Chromosorb W AW-DMCS 0.15–0.18); Trennung der Elektrolyseprodukte: Stahlsäule (3 m × 7 mm, mit 10% SE-30 auf Chromosorb W AW-DMCS 0.5–0.18). Die Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases Helium betrug, wenn nicht anders angegeben, 1 ml  $s^{-1}$ . – Elektrolysen: Regelpotentiostat Bank ST-72. Tetrapropylammonium-bromid Fluka wurde vor dem Einsatz mehrere Tage über Phosphorpentoxid bei 40 °C i. Vak. getrocknet, DMF vor jeder Elektrolyse frisch destilliert.

Die katalytische Reduktion der Isophthalsäure zu *cis*-1,3-Cyclohexandicarbonsäure (**16**) erfolgte nach Skita und Rößler<sup>[15]</sup>.

*cis*-1,3-Cyclopentandicarbonsäure (**13**)<sup>[16]</sup>: In einem 4-l-Kolben wurden zu einer gut gerührten Lösung aus 30 g (0.32 mol) Norbornen in 120 ml *n*-Pentan bei 0 °C 100 g (0.64 mol) Kaliumpermanganat und 1 l 20proz. KOH gegeben. Die Mischung wurde langsam aufgewärmt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt, sodann mit Natriumpyrosulfit versetzt und unter Eiskühlung mit konz. HCl angesäuert, bis sich das ausgefallene Mangandioxid vollständig aufgelöst hatte. Danach wurde mehrfach ausgeethert, die

vereinigten, organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingengt. Ausb. 21 g (42%), Schmp. 114–115°C (aus Ethylacetat/Pentan, Lit.<sup>[16]</sup> 120–121°C).

**1,3-Dibromcycloalkane 11, 12, 14, 15:** Durch eine Suspension von 8,00 g (0,0465 mol) **13** oder **16**<sup>[14]</sup>, 20 g (0,093 mol) rotem  $\text{HgO}$  und 15 g  $\text{MgSO}_4$  in 250 ml Dichlormethan leitete man 10 min  $\text{N}_2$ , danach ließ man 14,88 g (4,74 ml; 0,093 mol) Brom zutropfen und erhitzte die dunkelbraune Lösung unter Rückfluß. Dabei wurde der Kolben von außen mit einer 100-W-Glühlampe bestrahlt. Nach etwa 20 min trat Entfärbung ein, und nach 2 h wurde die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde sehr schnell durch einen mit Kieselgel halbgefüllten Büchnertrichter filtriert. Der Filterkuchen wurde anschließend noch zweimal mit Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen wurden eingengt, und der Rückstand wurde i. Vak. destilliert.

**cis- und trans-1,3-Dibromcyclohexan (11, 12):** Ausb. 6,23 g (55%), Sdp. 51–53°C/0,2 Torr. – MS:  $m/z$  (%) = 244 (0,85) [ $\text{M}^+$ ], 242 (1,65) [ $\text{M}^+$ ], 240 (0,9) [ $\text{M}^+$ ], 163 (11,6) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 161 (12,6) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 81 (100). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/80$  MHz): **cis-Isomer 11:**  $\delta = 1,3$ –2,5 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 2,85 (m, 1H, 2-H), 3,89 (m, 2H, CHBr); **trans-Isomer 12:**  $\delta = 1,7$ –2,2 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2,40 (t, 2H,  $J = 5,8$ , 2-H), 4,56 (m, 2H, CHBr). – Verhältnis **cis:trans** = 50:50 (NMR-spektroskopisch bestimmt).

**cis- und trans-1,3-Dibromcyclopentan (14, 15):** Ausb. 6,42 g (61%), Sdp. 55–59°C/0,07 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/80$  MHz) **cis-Isomer 14:**  $\delta = 1,9$ –3,2 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 4,22 (m, 2H, CHBr); **trans-Isomer 15:**  $\delta = 2,0$ –2,7 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,68 (t, 2H,  $J = 5,8$ ,  $\text{CH}_2$ ), 4,55 (m, 2H, CHBr). – Verhältnis **cis:trans** = 40:60 (NMR-spektroskopisch bestimmt).

**GC-Trennung der Dibromcycloalkane:** Eine Lösung von **11** + **12** in  $\text{CHCl}_3$  wurde bei 130°C injiziert. Nach 4 min wurde das Temperaturprogramm von 1°C/min gestartet, das bis zu einer Endtemperatur von 150°C lief. Dabei besaß **12** eine Retentionszeit von 23 min und **11** von 27 min. Zur Trennung der Diastereomeren **14** und **15** wurde die Trägergasströmungsgeschwindigkeit auf 7 ml/10 s gesenkt. Die Temperatur betrug 95°C. Nach 14 min begann **15** zu eluieren. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Temperaturprogramm, 3°C/min, gestartet, das bis zu einer Endtemperatur von 120°C lief. Die Retentionszeit von **14** betrug 19 min. Das zuerst eluierende **trans-Isomere** konnte während des Signalanstiegs in relativ reiner Form aufgefangen werden. Kurz vor Erreichen des Peakmaximums wurden die Kühlfallen ausgetauscht, da zu diesem Zeitpunkt schon das **cis-Isomere** eluierte. Die Isomergehalte der abgetrennten Fraktionen enthält Tab. 1.

Tab. 1. Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion<sup>[a]</sup> von **11, 12, 14, 15**

Substrate <sup>[b]</sup>	Eduktmenge [g/mmol]	Produkte (% Ausb.)	
<b>11/12</b>			
80:20	0,15/0,62	3 (82)	4 (14)
40:60	0,45/1,86	3 (68)	4 (11) 5 (3)
13:87	0,18/0,75	3 (64)	4 (13) 5 (5)
<b>14/15</b>			
60:40	0,06/0,26	17 (71)	18 (15)
40:60	1,0 /4,39	17 (60)	18 (11)
0:100	0,05/0,19	17 (68)	18 (10)

<sup>[a]</sup> Leitsalzkonzentration ca.  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; Stromstärke 100 mA, Stromdichte  $500 \text{ Am}^{-2}$ . – <sup>[b]</sup> **cis/trans-Isomere** im jeweils angegebenen Verhältnis.

**Elektrochemische Reduktion der 1,3-Dibromcycloalkane:** Die Elektrolysen wurden in einer geteilten H-Zelle (vgl. Abb. 1) potentiostatisch durchgeführt. Katholyt und Anolyt wurden durch eine Permion-4025-Membran getrennt. Der Katholyt bestand aus 10 ml DMF, Tetrapropylammonium-bromid und dem Substrat, der Anolyt aus 10 ml DMF und dem Leitsalz (vgl. Tab. 1). Zu Beginn jeder Elektrolyse wurde der Elektrolyt in beiden Kammern unter Rühren mit  $\text{N}_2$  gesättigt und bei  $-1,0$  V vorelektrolysiert, bis kein detektierbarer Strom mehr floß ( $< 10$  mA). Als Kathode und Anode dienten Platinbleche, Oberfläche je  $2 \text{ cm}^2$ , als Referenzelektrode ein Silberdraht im Katholyten ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{AgBr}/\text{Br}^-$ ). Während der Elektrolyse wurde der Katholyt mit  $\text{N}_2$  gespült; mitgerissene Produktpuren wurden in einer Kühlfalle aufgefangen. Die Elektrolysen wurden abgebrochen, wenn die theoretisch benötigte Ladungsmenge um 10% überschritten war. Danach wurde der Katholyt mit Eis/Wasser und 10 ml *n*-Pentan (für **3**) oder mit 10 ml *n*-Heptan (für **17**) ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die Kühlfalleninhalte wurden in möglichst wenig Lösungsmittel (*n*-Pentan bzw. *n*-Heptan) aufgenommen. Aus dem Extrakt und der Lösung des Kühlfalleninhaltes wurden die Produkte gaschromatographisch aufgetrennt und dabei quantitativ bestimmt. Zur Kalibrierung der Messungen wurden standardisierte Mengen von **3** oder **18** den Lösungen zugesetzt.

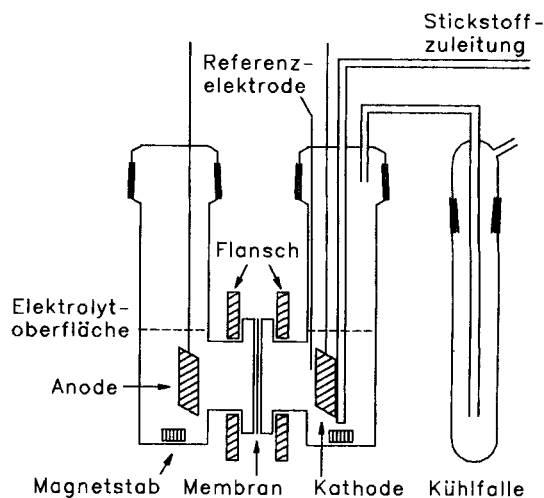


Abb. 1. H-förmige Elektrolysezelle

**Bicyclo[3.1.0]hexan (3):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/80$  MHz):  $\delta = 0,08$  (q, 1H,  $J = 4,2$ , 6-H), 0,24 (dt, 1H,  $J = 4,2/7,9$ , 6-H), 1,2 (m, 2H, CH), 1,6–1,8 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), übereinstimmend mit Lit.<sup>[11]</sup>.

**Bicyclo-[2.1.0]pentan (17):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/270$  MHz):  $\delta = 0,52$  (d, 1H,  $J = 4,2$ , 5H), 0,68 (m, 1H, 5-H), 1,35 (dm, 2H,  $J = 7,6$ , 2- und 3-H), 1,55 (m, 2H, 1- und 4-H), 2,15 (m, 2H, 2- und 3-H), übereinstimmend mit Lit.<sup>[19]</sup> –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13,5$  (C-1 und -4), 15,6 (C-5), 23,2 (C-2 und -3). Aus einer  $^1\text{H-}^{13}\text{C-NMR}$ -Korrelation konnte eindeutig bestimmt werden, daß die beiden Signale bei  $\delta = 1,35$  und 2,15 von Protonen stammen, die sich am gleichen Kohlenstoffatom befinden. – MS:  $m/z$  (%) = 68 (49) [ $\text{M}^+$ ], 67 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 53 (16) [ $67 - \text{CH}_2$ ].

<sup>[11]</sup> 19. Mitteilung: T. Gade, M. Streck, J. Voß, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 127–141.

<sup>[2]</sup> J. Hoffmann, Dissertation, Univ. Hamburg, **1989**.

<sup>[3]</sup> M. R. Rifi *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4442–4445; *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1043–1046; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1971**, *36*, 932–935.

- <sup>[4]</sup> T. Strelow, Diplomarbeit, Univ. Hamburg, 1983; T. Strelow, Dissertation, Univ. Hamburg, 1988.
- <sup>[5]</sup> W. F. Carroll, Jr., D. G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4127–4134.
- <sup>[6]</sup> B. Wiberg, G. A. Epling, M. Jason, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 912–913; K. B. Wiberg, W. F. Bailey, M. E. Jason, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2711–2714.
- <sup>[7]</sup> J. Hoffmann, H. Holst, W. Volz, J. Voss, *J. Chem. Res. (S)* **1989**, 40–41; *J. Chem. Research (M)* **1989**, 401–428.
- <sup>[8]</sup> J. Hoffmann, Diplomarbeit, Univ. Hamburg, 1986.
- <sup>[9]</sup> Die aktivierten  $\alpha,\alpha'$ -Dibromalkandisäure-dimethylester liefern dagegen auch Cyclopentan- und Cyclohexan-1,2-dicarbon-säure-dimethylester in guten Ausbeuten; M. Tokuda, A. Haya-shi, H. Suginome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2590–2592.
- <sup>[10]</sup> R. D. Smith, H. E. Simmons, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, **1973**, 855–858; nach der Vorschrift für Bicyclo[4.1.0]heptan wurde **3** in einer Ausbeute von 14% dargestellt<sup>[8]</sup>.
- <sup>[11]</sup> K. B. Wiberg, *Adv. Alicycl. Chem.* **2** **1968**, 185–254.
- <sup>[12]</sup> M. S. Kharasch, J. S. Sallo, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 129–135; B. Franzus, B. E. Hudson, Jr., *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2238–2244.
- <sup>[13]</sup> Im *CRC-Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle, W. H. Beyer), 70th Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, **1989–1990**, sind die Schmelzpunkte und Brechungsindices von *cis*- und *trans*-1,3- und -1,4-Dibromcyclohexan falsch zugeordnet, obwohl bereits 1963 Franzus und Hudson<sup>[12]</sup> diesbezüglich Klarheit geschaffen hatten.
- <sup>[14]</sup> K. B. Wiberg, W. P. Dailey, F. H. Walker, S. T. Waddell, L. S. Crocker, M. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7247–7257.
- <sup>[15]</sup> A. Skita, R. Rößler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, *72*, 265–272; G. A. Haggis, L. N. Owen *J. Chem. Soc.* **1953**, 399–403.
- <sup>[16]</sup> Analogvorschrift aus S. F. Brich, W. J. Oldham, E. A. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 818–820; J. D. Roberts, C. C. Lee, W. H. Saunders, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4501–4510.
- <sup>[17]</sup> Inzwischen wurden die Bedingungen der Reduktion des Dimesylats **1** verändert. Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten H-Zelle mit Magnesium-Opferanoden sowie Magnesiumbromid (0.65 M) als Leitsalz durchgeführt. Dies führte zu einer Erhöhung der Ausbeute an **3** von 4 auf 25%<sup>[2]</sup>.
- <sup>[18]</sup> Die Kolbe-Elektrolyse von *cis*-1,3-Cyclopentandicarbon-säure (**13**) ergab kein Bicyclo[2.1.0]pentan (**17**); und aus *cis*-1,3-Cyclohexandicarbon-säure (**16**) entstanden nur Spuren von Bicyclo[3.1.0]hexan (**3**). Für die Kolbe-Elektrolyse wird im allge-meinen ein radikalischer Verlauf diskutiert.
- <sup>[19]</sup> G. V. Shustov, S. N. Denisenko, I. I. Chervin, N. L. Asfandiarov, R. G. Kostyanovsky, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5719–5731.

[251/91]

## CAS-Registry-Nummern

**3**: 285-58-5 / **4**: 110-83-8 / **5**: 592-57-4 / **11**: 31025-70-4 / **12**: 29624-17-7 / **13**: 876-05-1 / **14**: 68479-47-0 / **15**: 68479-48-1 / **16**: 2305-31-9 / **17**: 185-94-4 / **18**: 142-29-0 / Norbornen: 498-66-8