

## 106. 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien, reduktive und säurekatalysierte Ringöffnung

von Peter Schiess und Markus Wisson

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

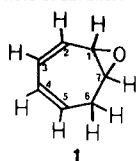
(5. III. 74)

**Summary.** 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (**1**) is obtained from cycloheptatriene with commercial 40% peracetic acid. Upon catalytic and  $\text{LiAlH}_4$  reduction the allylic CO-bond in **1** is cleaved. Acid catalysed hydrolysis leads to a mixture of all six possible isomeric cycloheptadienediols. With  $\text{BF}_3$  in the absence of water isomerization to 3,5-cycloheptadienone is observed.

**Einleitung.** – Vinyloperoxide sind reaktive Verbindungen, deren Verhalten gegenüber Säure [1], bei der Belichtung [2] und beim Erhitzen [3] in neuerer Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden ist. Im Zuge unserer Arbeiten über die Thermolyse von Epoxiden cyclischer Polyene [4] haben wir 8-Oxabicyclo[5.1.0]-octa-2,4-dien (**1**) hergestellt [5]. Im folgenden soll über die reduktive und die durch Säure katalysierte Öffnung des Sauerstoffringes dieser Verbindung berichtet werden.

**Herstellung von 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**).** – Bei der Umsetzung von Cycloheptatrien mit technischer 40proz. Peressigsäure in Methylenchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat nach der Methode von Korach [6] entsteht als Hauptprodukt ein Monoepoxid. Dieses lässt sich durch fraktionierte Destillation an einer 100-cm-Drehbandkolonne in einer Ausbeute von 20–25% als farbloses Öl (Sdp. 59,8–60°/14 Torr) von nicht umgesetztem Edukt und schwerer flüchtigen Anteilen abtrennen. Die unsymmetrische Struktur **1** für dieses Oxydationsprodukt ergibt sich aus der intensiven UV.-Absorption bei 245 nm (Äthanol,  $\epsilon = 4600$ ) und insbesondere aus dem NMR.-Spektrum. In diesem sind zwei komplexe Signalgruppen gleicher Intensität zwischen 2,2 und 3,4 bzw. 5,7 und 6,2 ppm zu erkennen, entsprechend den vier olefinischen und den vier anderen H-Atomen in Formel **1**. Durch Einstrahlung im Bereich der Vinyl-Protonen lässt sich die Kopplung zwischen H(1) und H(2) sowie zwischen H(5) und H(6) bzw. H(6') aufheben. Dadurch vereinfachen sich die Signale der nicht olefinischen H-Atome am C(1), C(6) und C(7) soweit, dass sie nach erster Ordnung als ABXY-System interpretiert werden können. Auf diese Weise lassen sich die in Tabelle 1 aufgeführten  $\delta$ -Werte und Kopplungskonstanten

Tabelle 1. NMR.-Daten für **1**

	$\delta$ -Werte (ppm)	Kopplungskonstanten
	H(1)	$J_{6,7} = 4 \text{ Hz}$
	H(6)	$J_{6',7} = 6 \text{ Hz}$
	H(6')	$J_{1,7} = 4 \text{ Hz}$
	H(7)	$J_{6,6'} = 15 \text{ Hz}$
	H(2)–H(5)	$J_{1,6} = J_{1,6'} = 0 \text{ Hz}$

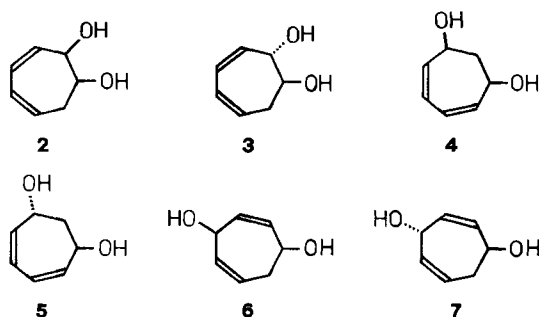
direkt aus dem Spektrum herauslesen. Überraschenderweise ist von den beiden Protonen an der Ringverknüpfung das allylständige H(1) stärker abgeschirmt als H(7). Eine ähnliche Anomalie ist kürzlich bei dem mit **1** homomorphen Kohlenwasserstoff Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien beobachtet worden [7].

Dass mit Persäure die endständigen Doppelbindungen im Cycloheptatrien bevorzugt reagieren<sup>1)</sup>, findet eine Analogie in der entsprechenden Reaktion von 1,3,5-Cyclooctatrien [1b], bei welcher nur 5% des symmetrischen 3,4-Monoepoxids neben 95% des unsymmetrischen Isomeren gebildet werden. Die Regioselektivität der Epoxidbildung kann darauf zurückgeführt werden, dass im konjugierten Trien die mittlere Doppelbindung durch zwei benachbarte Vinylgruppen stärker als die endständigen Doppelbindungen gegenüber elektrophilem Angriff durch die Persäure deaktiviert wird. Eine, zwar geringere, aber gleichgerichtete Regioselektivität wird auch bei der Addition von Carbalkoxynitren [9] oder Methylen [10] an Cycloheptatrien beobachtet.

**Reduktive Ringöffnung.** – Bekanntlich liefern 3,4-Epoxycycloalkene mit Lithiumaluminiumhydrid [11] durch regioselektive Spaltung der allylständigen C–O-Bindung in guter Ausbeute Homoallylalkohole. Die Bildung von 3,5-Cycloheptadienol (Dinitrobenzoat: Smp. 82–83°) [12] als einzigem Produkt beim Behandeln von **1** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther stellt somit einen chemischen Beweis für die Struktur des Epoxids **1** dar.

Bei der Reduktion mit Wasserstoff über Platin nimmt das Epoxid **1** drei Mol-äquivalente Wasserstoff auf und liefert Cycloheptanol. Unter gleichen Bedingungen bleibt 1,2-Epoxycycloheptan unverändert. Dieses wird somit bei der katalytischen Hydrierung von **1** nicht als Zwischenstufe durchlaufen. Offensichtlich erfolgt die hydrogenolytische Spaltung des Epoxidringes in **1** vor der Reduktion der Doppelbindungen.

**Durch Säure katalysierte Ringöffnung.** – Das Epoxid **1** ist ausserordentlich empfindlich gegenüber Säure. Bereits beim Ausschütteln einer verdünnten ätherischen Lösung mit 0,1N wässriger Schwefelsäure wird es vollständig in polare,



<sup>1)</sup> Bei der Destillation von **1** reichern sich im Vorlauf (Sdp. 43–48°/14 Torr) zwei Verbindungen an, welche sich beim Versuch der Abtrennung durch präparative Gas-Chromatographie zersetzen (Ausbeute je ca. 0,5% bezogen auf umgesetztes Cycloheptatrien). Aufgrund der IR.-Banden bei 1664 und 1138 cm<sup>-1</sup> und der NMR.-Signale bei 3,5 und 5,7 ppm ist es wahrscheinlich, dass eine dieser Verbindungen mit dem kürzlich beschriebenen, symmetrischen 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien [8] identisch ist. Der höher siedende Anteil des Oxydationsproduktes (Sdp. 45–60°/0,1 Torr) enthält Diepoxide, welche nicht weiter untersucht wurden.

wasserlösliche Produkte übergeführt. Mit 1 N ätherischer Ameisensäure bei 0° bildet sich ein Gemisch isomerer Hydroxyformiate als farbloses Öl vom Sdp. 60–100°/0,01 Torr. Durch Hydrolyse mit methanolischer Kalilauge entsteht daraus ein wasserlösliches Gemisch, welches, wie unten gezeigt wird, sämtliche möglichen stereo- und strukturisomeren Cycloheptadiendiole **2** bis **7** enthält.

Ein Gemisch fast gleicher Zusammensetzung entsteht aus dem Epoxid **1** direkt bei der Hydrolyse mit 0,03 N Schwefelsäure oder *p*-Toluolsulfosäure in 85proz. wässrigem Dioxan bei 0°.

Tabelle 2. *Eigenschaften der chromatographisch gereinigten Cycloheptadiendiole*

Cycloheptadiendiol	Smp,	UV. in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH nm/ε	Smp. des entspr. Bis-phenylurethans
<i>cis</i> -1, 2 <b>2</b>	59–61°	243/7400	134–135°
<i>trans</i> -1, 2 <b>3</b>	Sdp. 70°/0,01	242/6200	179–180°
<i>cis</i> -1, 3 <b>4</b>	82–83°	251/6900	183–184°

Durch wiederholte Chromatographie des verseiften Formolyseproduktes an Kieselgel lassen sich die in Tab. 2 aufgeführten isomeren Cycloheptadiendiole in reiner Form isolieren und durch ihre Bisphenylurethane charakterisieren. Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich aus der für den Dienchromophor charakteristischen UV.-Absorption (s. Tab. 2) sowie aus der Überführung in die entsprechenden, von *Cope* beschriebenen [13] Cycloheptadiole bei der Hydrierung über Platin.

Die säulenchromatographische Auftrennung des Gemisches isomerer Cycloheptadiendiole ist mit grossem Materialverlust verbunden und liefert keine genaue Aussage über die Zusammensetzung des bei der Epoxidhydrolyse entstehenden Isomeregemisches. Wir haben daher das bei der Hydrolyse anfallende wasserlösliche Produkt über Platin hydriert und nach Umsetzen mit Trimethylchlorsilan gaschromatographisch analysiert. In den Gas-Chromatogrammen der Gemische lassen sich bis zu sechs Komponenten erkennen. Diese wurden durch ihre Retentionszeiten auf zwei verschiedenen stationären Phasen mit den Bistrimethylsilyläthern der auf unabhängigem Wege hergestellten Cycloheptadiole [13] identifiziert.

Tabelle 3. *Zusammensetzung des bei der Hydrolyse von 1 entstehenden Produktgemisches<sup>a)</sup>*

Cycloheptadiendiol	0,03 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in 85proz. Dioxan			1 N HCOOH <sup>b)</sup>	
	0°	85°	85° (aus <b>4</b> )	0° <sup>c)</sup>	80° <sup>d)</sup>
<i>cis</i> -1, 2 <b>2</b>	2	18	20	2	18
<i>trans</i> -1, 2 <b>3</b>	39	35	26	22	27
<i>cis</i> -1, 3 <b>4</b>	33	21	33	51	32
<i>trans</i> -1, 3 <b>5</b>	13	26	21	6	23
<i>cis</i> -1, 4 <b>6</b>	6	–	–	8	–
<i>trans</i> -1, 4 <b>7</b>	7	–	–	11	–

a) In % bestimmt durch Gas-Chromatographie nach katalytischer Hydrierung und Silylierung.

b) Nach Verseifung der Monoformiate.

c) In Äther während 10 Min. (Umsatz 10%), bei längerer Reaktionszeit nimmt der Anteil an **2** zu und der an **4** ab.

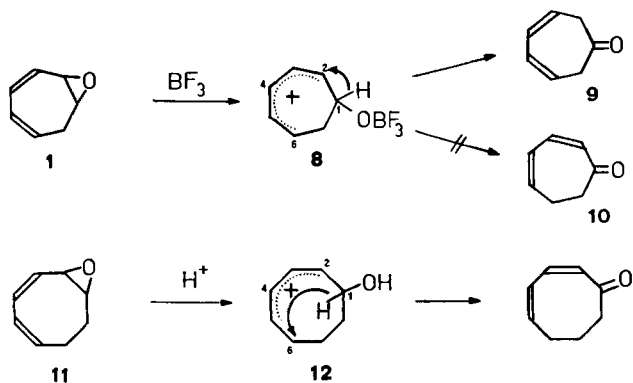
d) In Benzol.

Die Zusammensetzung der so analysierten Produktgemische ist der Tab. 3 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass die Hydrolyse mit Schwefelsäure in der Kälte zu einem ähnlich zusammengesetzten Gemisch sämtlicher stereo- und strukturisomerer Cycloheptadiendiole **2** bis **7** führt, wie es nach Verseifung der bei 0° gebildeten Formolyseprodukte entsteht.

Das bei der Hydrolyse in der Wärme bei 80–85° anfallende Produktgemisch unterscheidet sich deutlich in der Zusammensetzung von dem bei 0° entstehenden. So fehlen die Diendiole **6** und **7** mit nicht konjugierten Doppelbindungen vollständig und das *cis,trans*-Verhältnis der beiden verbleibenden Stereoisomerenpaare **2** und **3** bzw. **4** und **5** nähert sich dem Wert Eins. Ein Gemisch angenähert gleicher Zusammensetzung wie aus dem Epoxid **1** bildet sich bei 85° mit verd. Schwefelsäure auch aus stereochemisch einheitlichem *cis*-1,3-Diol **4**. Unter sonst gleichen Bedingungen bleibt dieses Diol bei 0° unverändert. Dies deutet darauf hin, dass die solvolytische Ringöffnung des Epoxids **1** in der Kälte unter kinetischer Kontrolle erfolgt, während die Behandlung mit Säure in der Wärme eine nachträgliche Isomerisierung der Primärprodukte zur Folge hat.

Für die Solvolyse des Epoxids **1** ist das durch Spaltung der allylständigen C–O-Bindung entstehende Kation **8** (H statt BF<sub>3</sub>) als Zwischenprodukt anzusehen. Nur so erklärt sich die geringe Regioselektivität in der Produktbildung. Offensichtlich ist in **8** die der OH-Gruppe zugekehrte Seite des kationischen Zentrums am C(2) durch die Nachbargruppe abgeschirmt, so dass der Angriff an diesem Kohlenstoffatom mit höherer Stereoselektivität erfolgt als am C(4) und C(6).

Beim Behandeln des Epoxids **1** mit verd. Schwefelsäure in abs. Äther nimmt der Titer der Säure rasch ab, und es bilden sich keine neuen, flüchtigen C<sub>7</sub>-Produkte. Das zeigt, dass sich die Säure ans Epoxid addiert. Anders verläuft die Reaktion mit der *Lewis*-Säure BF<sub>3</sub>: Bereits bei 0° erfolgt mit 0,01M BF<sub>3</sub> in Äther Isomerisierung zu 3,5-Cycloheptadienon (**9**). Die Bildung dieses Produktes erklärt sich aus dem Kation **8** unter 1,2-Verschiebung des Wasserstoffatoms am C(1). Eine prinzipiell mögliche, sigmatrope 1,6-H-Verschiebung, wie sie bei der Säure-Isomerisierung des zu **1** homologen 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4-diens (**11**) beschrieben wird [1b], tritt hier nicht in Erscheinung. Sie müsste zu 2,4-Cycloheptadienon **10** führen, welches unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.



Möglicherweise ist die geringere Beweglichkeit des ungesättigten Siebenringes und der dadurch bedingte grössere Abstand der Zentren 1 und 6 in **8** dafür verantwortlich, dass die 1,6-H-Verschiebung im Siebenring-Kation **8** im Gegensatz zum homologen Kation **12** nicht mit der 1,2-Verschiebung in Konkurrenz steht.

Diese Untersuchung wurde unterstützt durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.396.70) sowie durch die Firma Ciba-Geigy AG, wofür an dieser Stelle bestens gedankt wird.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 1^\circ$ . – Die Elementaranalysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Organische Chemie durch Herrn E. Thommen ausgeführt. – Die NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian* A 60 bzw. HA 100 Spektrometer im Institut für Organische bzw. Physikalische Chemie der Universität Basel aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in ppm bezogen auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) angegeben. Die Buchstaben *s*, *d*, *t*, *q* und *m* bedeuten Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multipllett. Die gas-chromatographischen Analysen erfolgten auf einem Modell F 11 der Firma *Perkin-Elmer* mit Stickstoff als Trägergas.

*8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1).* In einem 2,5 l Sulfierkolben werden 154 g (1,67 mol) technisches Cycloheptatrien (*Fluka*, 4% Toluol enthaltend) und 380 g (3,60 mol) wasserfreies Natriumcarbonat in 1100 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis werden 210 ml einer 8,10M mit Natriumacetat gepufferten Peressigsäurelösung (1,70 mol) innert 1 Std. zugetropft (Reaktionstemperatur 15–17°). Danach wird 3 Std. bei 15° weitergeführt, bis alle Peressigsäure verbraucht ist. Von den nicht gelösten Salzen wird abfiltriert und das gelbliche Filtrat mit 2N Natriumcarbonat-Lösung, Wasser und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels über eine 60 cm *Raschig*ringkolonne wird der Rückstand bei 14 Torr durch eine 10 × 1 cm *Widmer*kolonne fraktioniert. Neben 60 g Edukt destilliert zwischen 50–57° 35,0 g eines farblosen Öls. Dieses enthält nach dem Gas-Chromatogramm 8% Cycloheptatrien, 73% Epoxid **1** sowie sechs weitere Komponenten. Durch fraktionierte Destillation bei 14 Torr an einer 100 cm Drehbandkolonne wird nach einem Vorlauf 23,5 g 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**) bei 59,0–59,5° als farbloses Öl ( $n_D^{25} = 1,5180$ ) aufgefangen (21% bezogen auf nicht zurückgewonnenes Cycloheptatrien). – UV. ( $C_2H_5OH$ ): 245 (4600), nm ( $\epsilon$ ). – IR. (Film): 810, 792, 762 und 740  $cm^{-1}$ . – NMR. ( $CCl_4$ ): siehe Tab. 1.

$C_7H_8O$  (108,14) Ber. C 77,75 H 7,46% Gef. C 78,01 H 7,52%

*Reduktion von 1 mit  $LiAlH_4$ .* Eine Lösung von 587 mg (5,5 mmol) 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**) in 10 ml abs. Äther wird zu 150 mg (4,0 mmol)  $LiAlH_4$  in 40 ml Äther bei 0° getropft. Nach 3std. Rühren bei Zimmertemp. wird die Reaktion durch Zugabe von 0,6 ml 2N Natronlauge unterbrochen, der entstandene Niederschlag nach  $\frac{1}{2}$  Std. abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Der beim Einengen des Filtrats verbleibende Rückstand liefert nach Destillation im Kugelrohr bei 70–80° und 14 Torr 560 mg 3,5-Cycloheptadienol als farbloses Öl, welches durch sein IR.-Spektrum und sein *p*-Nitrobenzoat (Smp. 82–83°, Misch-Smp. 81,5–82,5°) mit authentischem Material [12] identifiziert wurde.

*Katalytische Hydrierung von 1.* 397 mg Epoxid **1** werden in 15 ml Äther über vorhydriertem Platinoxid bei 0° und Normaldruck hydriert. Es werden 3 Äqu. Wasserstoff aufgenommen. Vom Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel über eine kurze Kolonne entfernt. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 70–85° und 14 Torr liefert 385 mg farbloses Öl, welches nach dem Gas-Chromatogramm zu 98% aus Cycloheptanol besteht.

*Hydrolyse von 1 mit Ameisensäure bei 0°.* Eine eisgekühlte Lösung von 11,25 g (105 mmol) Epoxid **1** und 3,11 g Toluol (*Marber*) in 450 ml Äther wird mit 22,5 g 90proz. Ameisensäure (520 mmol) versetzt und während 7 Std. bei 0° gehalten. Nach dieser Zeitspanne ist das Epoxid gemäss Gas-chromatogramm zu 90% verbraucht. Die überschüssige Säure wird mit ges. Hydrogencarbonatlösung entfernt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das bei der Destillation des Rückstandes bei 0,01 Torr zwischen 60–100° übergehende, farblose Öl (9,73 g) wird während 24 Std. bei Zimmertemp. unter Stickstoff

mit 280 ml 0,2N methanolischer KOH hydrolysiert. Das rotbraune Hydrolysat wird mit 1N Schwefelsäure neutralisiert, im Vakuum auf einen Zehntel des Volumens eingengt, mit 160 ml Wasser versetzt und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Durch kontinuierliche Extraktion mit Äther in einem *Kutscher-Stuedel*-Apparat lassen sich 7,78 g eines braunen Öls gewinnen. Dieses wird mit Äther/Äthylacetat an 780 g Kieselgel chromatographiert (Fraktionen zu 400 ml), wobei folgende drei Produkte eluiert werden:

1. Aus den Fraktionen 6 und 7 (Äther/Äthylacetat 98:2) werden 1,33 g eines leicht gelben Öls isoliert, das nach Destillation im Kugelrohr bei 70–80°/0,005 Torr 1,19 g *trans*-Cyclohepta-3,5-dien-1,2-diol (**3**) als farbloses Öl liefert (15,5%). – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 242 (6220), nm (*ε*). – IR. (Film): 3350, 1655, 1030, 680 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,3–2,7 *m*, 2H (CH<sub>2</sub>); 3,4 *s*, 2H (OH austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 3,7–4,3 *m*, 2H (CH–O); 5,8 *m*, 4H (Vinyl-H).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (126,15) Ber. C 66,64 H 7,99% Gef. C 66,40 H 8,20%

Das Diol **3** liefert mit Phenylisocyanat ein Bisphenylurethan: Farblose Nadeln vom Smp. 179,5–180,5° aus Methanol/Wasser. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 236 (39200), nm (*ε*). – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 2,6 *t*, 2H (*J* = 4 Hz) (CH<sub>2</sub>); 5,0–6,1 *m*, 6H (2CH–O und 4 Vinyl-H); 6,8–7,6 *m*, 10H (Aryl-H); 8,7 *s*, 2H (NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (364,40) Ber. C 69,21 H 5,53 N 7,69% Gef. C 69,41 H 5,73 N 7,68%

2. Bei weiterer Elution mit Äther/Äthylacetat 95:5 werden in den Fraktionen 8 und 9 1,07 g eines Öls erhalten, aus welchem sich durch erneute Chromatographie an 110 g Kieselgel 0,73 g eines Festkörpers vom Smp. 45–51° gewinnen lassen. Dieses Produkt wird vereinigt mit dem aus Fraktion 10–12 isolierten Material (3,75 g, Smp. 46–53°). Wiederholte Kristallisation aus Äther bei –60° liefert 210 mg *cis*-Cyclohepta-3,5-dien-1,2-diol (**2**) als farblose Nadeln vom Smp. 59,5–61,5° (3,5%). – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 243 (7370) nm (*ε*). – IR. (Film): 3360, 1610, 1060, 1030, 680 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,5 *d*, 2H (*J* = 6 Hz) (CH<sub>2</sub>); 3,0–3,4 *s*, 2H (OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 3,8–4,2 *m*, 1H und 4,2–4,5 *m*, 1H (CH–O); 5,4–5,9 *m*, 4H (Vinyl-H).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (126,15) Ber. C 66,64 H 7,99% Gef. C 66,46 H 7,96%

Das Diol **2** ergibt beim Umsetzen mit Phenylisocyanat und Chromatographie des Produkts an Kieselgel mit Benzol/Äther 95:5 ein Bisphenylurethan: Aus Methanol/Wasser farblose Nadeln vom Smp. 134,0–134,7°. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 235 (42700) nm (*ε*). – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 2,5–2,9 *d*, 2H (*J* = 7 Hz) (CH<sub>2</sub>); 5,25 *t*, 1H (*J* = 7 Hz) (CH–O); 5,5–6,0 *m*, 5H (CH–O und 4 Vinyl-H); 6,8–7,7 *m*, 10H (Aryl-H); 8,65 *s*, 2H (NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (364,40) Ber. C 69,21 H 5,53 N 7,69% Gef. C 69,23 H 5,69 N 7,58%

3. Bei Elution mit Äther/Äthylacetat 75:25 werden in den Fraktionen 13–20 2,33 g leicht brauner Kristalle vom Smp. 73–77° isoliert. Wiederholte Kristallisation aus Chloroform und aus Benzol ergibt 1,06 g *cis*-Cyclohepta-2,4-dien-1-6-diol (**4**) als farblose Nadeln vom Smp. 82,0–82,5° (13,5%). – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 251 (6890), nm (*ε*). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3680, 3460, 1025 cm<sup>-1</sup>. – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 2,25 *t*, 2H (*J* = 10 Hz) (CH<sub>2</sub>); 4,0 *s*, 2H (OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 4,6 *t*, 2H (*J* = 7 Hz) (CH–O); 5,3–5,9 *m*, 4H (Vinyl-H).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (126,15) Ber. C 66,64 H 7,99% Gef. C 66,44 H 7,99%

Das mit Phenylisocyanat entstehende Bisphenylurethan zeigt nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol/Wasser einen Smp. von 183,0–183,5° (farblose Nadeln). – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 237 (40300), nm (*ε*). – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 2,2–2,6 *t*, 2H (*J* = 8 Hz) (CH<sub>2</sub>); 5,6–6,0 *m*, 6H (2CH–O und 4 Vinyl-H); 6,9–7,6 *m*, 10H (Aryl-H); 8,55 *s*, 2H (NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (364,40) Ber. C 69,21 H 5,53 N 7,69% Gef. C 69,30 H 5,44 N 7,88%

*Hydrolyse von 1 mit p-Toluolsulfonsäure in Dioxan/Wasser.* 4,01 g (37,1 mmol) 1,2-Epoxid **1** in 155 ml redestilliertem Dioxan werden mit 29 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 25 ml Wasser versetzt und während 7 Tagen bei Zimmertemp. stehengelassen. Die Lösung wird mit verd. Natronlauge neutralisiert, mit 150 ml Wasser versetzt und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Kontinuierliche Extraktion mit Äther ergibt 3,96 g eines braunen Öls, aus welchem sich durch Chromatographie an Kieselgel, wie oben beschrieben, 0,56 g **3** und 0,30 g **4** in reiner Form isolieren lassen.

*Identifikation der Diendiole 2, 3 und 4.* Je 126 mg (1,0 mmol) Diol **2**, **3** bzw. **4** werden in 10 ml Äthanol über 50 mg vorhydriertem Platinoxid bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 2 Äqu. Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und bis

zur Gewichtskonstanz bei 40°/12 Torr getrocknet. Der Rückstand wird mit 550 mg (2,3 mmol) Phenylisocyanat umgesetzt und die gebildeten Bisphenylurethane durch Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation aus Alkohol/Wasser gereinigt und durch Smp. und Misch-Smp. mit authentischem Material [13] identifiziert.

*Gas-chromatographische Analyse der aus 1 entstehenden Hydrolyseprodukte.* Das durch Hydrolyse aus 108 mg (1 mmol) Epoxid **1** gebildete rohe Diendiolgemisch wird in 10 ml Äthanol über 30 mg Platinoxid bei Normaldruck bis zur Sättigung hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, eingengt und der Rückstand bei 25° und 0,005 Torr während 1 Std. getrocknet. 10 mg des getrockneten Gemisches werden nach [14] mit 0,2 ml Hexamethyldisilazan und 0,1 ml Trimethylchlorosilan versetzt, im verschlossenen Reagensglas 1 Min. geschüttelt und 5 Min. stehengelassen. Es bildet sich ein Niederschlag von Ammoniumchlorid. Nach Zugabe von 0,5 ml Schwefelkohlenstoff wird die Lösung direkt gas-chromatographisch analysiert.

Tabelle 4. *Relative Retentionszeiten der Cycloheptandiol-bis-trimethylsilyläther*

stationäre Phase <sup>a)</sup>	1,2-Diol		1,3-Diol		1,4-Diol	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
SE 30	0,69	0,74	0,90	0,79	1,00	0,95
Polyphenyläther-6R	0,41	0,56	0,85	0,68	1,00	0,85

<sup>a)</sup> Kolonnen: 3 m × 4 mm; Beladung: 10% stationäre Phase auf Chromosorb WAW; Trägergas N<sub>2</sub>, 40 ml/Min.; Temp. 100–150°.

*Reaktion mit BF<sub>3</sub> in Äther.* Eine Lösung von 1,50 g Epoxid **1** in 150 ml abs. Äther wird innert 30 Min. mit 5 ml einer 0,2M Lösung von BF<sub>3</sub> in Äther versetzt. Nach 1 Std. bei 0° wird das schwach trübe Reaktionsgemisch mit 2N Kaliumhydrogencarbonat- und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein hellbraunes Öl, aus welchem sich durch Destillation im Kugelrohr bei 60–80°/15 Torr 0,83 g farbloses Öl abtrennen lässt. Dieses besteht nach Gas-Chromatogramm (5% Carbowax als stationäre Phase) und IR.-Spektrum zu mehr als 98% aus 3,5-Cycloheptadienon (**9**) [15] und enthält weniger als 2% 2,4-Cycloheptadienon (**10**) als Verunreinigung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *D. L. Whalen*, J. Amer. chem. Soc. **95**, 3432 (1973); b) *N. Heap, G. E. Green & G. H. Whitham*, J. chem. Soc. C **1969**, 160.
- [2] *D. R. Poulson, G. Korngold & G. Jones*, Tetrahedron Letters **1972**, 1723.
- [3] *J. K. Crandall & R. J. Watkins*, Tetrahedron Letters **1967**, 1717. *A. G. Anastassiou*, J. org. Chemistry **38**, 2421 (1973).
- [4] *P. Schiess & H. L. Chia*, Helv. **53**, 485 (1970); *P. Schiess & P. Radimerski*, Angew. Chem. **84**, 345 (1972).
- [5] *P. Schiess & M. Wisson*, Tetrahedron Letters **1971**, 2389.
- [6] *M. Korach, D. R. Nielsen & W. H. Rideout*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4328 (1960).
- [7] *W. Grimme & W. v. E. Doering*, Chem. Ber. **106**, 1765 (1973).
- [8] *H. Klein, W. Kursawa & W. Grimme*, Angew. Chem. **85**, 624 (1973).
- [9] *W. H. Okamura, W. H. Snider & T. J. Katz*, Tetrahedron Letters **1968**, 3367; *L. A. Paquette & R. J. Haluska*, J. org. Chemistry **35**, 132 (1970).
- [10] *W. v. E. Doering & W. R. Roth*, Tetrahedron **19**, 715 (1963).
- [11] *J. C. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins & J. P. Arrington*, J. org. Chemistry **33**, 423 (1968).
- [12] *J. Meinwald, S. L. Emerman, N. C. Yang & G. Büchi*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4401 (1955).
- [13] *A. C. Cope, T. A. Liss & G. W. Wood*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6287 (1957); *A. C. Cope, J. K. Heeren & V. Seeman*, J. org. Chemistry **28**, 516 (1963).
- [14] *C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita & W. W. Wells*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2497 (1963).
- [15] *D. I. Schuster, J. M. Palmer & S. C. Dickerman*, J. org. Chemistry **31**, 4281 (1966).