

Reaktion von (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Wasser oder Methanol

Transanulare Reaktionen von Cycloalkadienen
und Cycloalkatrienen, 5. Mitt.¹

Günter Haufe^{*,2}, Erich Kleinpeter und Manfred Mühlstädt

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-701 Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

und

Jürgen Graefe

Sektion Chemie Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-69 Jena,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 29. August 1977)

*Reaction of (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadiene With N-Bromosuccinimide in the Presence of Water, and Methanol, resp. Transanular Reactions of Cycloalkadienes and Cycloalkatrienes, V*

The action of N-bromosuccinimide (*NBS*) and water on (*Z,Z*)-1,5-cyclooctadiene (**1**) results in the formation of *endo,endo*-2,5-dibromo-9-oxabicyclo[4.2.1]nonane (**2**), *endo,endo*-2,6-dibromo-9-oxabicyclo[3.3.1]nonane (**3**), *trans*-6-bromo-(*Z*)-cycloocten-5-ol (**4a**), *endo*-6-bromo-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (**5a**), and *trans*-5,6-dibromo-(*Z*)-cyclooctene (**6**). **2** and **3** are considered to be produced from intermediary **4a** via transanular participation of the hydroxyl group. **5a** is formed in a result of transanular double bond participation.

The reaction of **1** with *NBS* and methanol similarly produces **2**, **3**, *trans*-6-bromo-5-methoxy-(*Z*)-cyclooctene (**4b**), *endo*-6-bromo-2-methoxy-*cis*-bicyclo[3.3.0]octane (**5b**), and **6**.

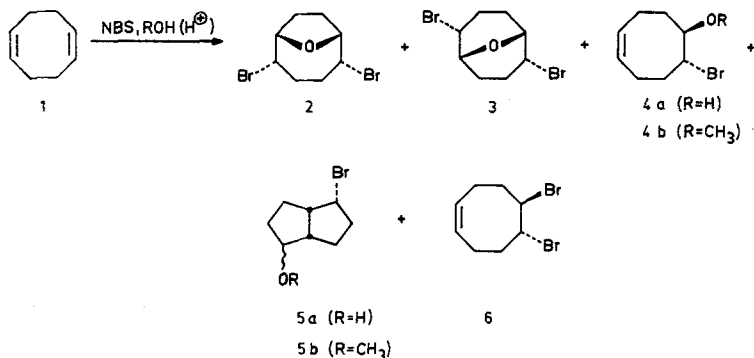
Unter den Bedingungen der Hydroxybromierung oder Methoxybromierung mit N-Bromsuccinimid (*NBS*) und Wasser bzw. Methanol erfolgen bei einigen Cycloalkadienen transanulare Reaktionen. So entstehen aus (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadien¹ und (*Z,E*)-1,5-Cyclodecadien³ unter transanularer Beteiligung von C=C-Doppelbindungen in hohen

Ausbeuten substituierte *cis*-Bicyclo[4.3.0]nonane (*cis*-Hydrindane) bzw. *cis*-Bicyclo[4.4.0]decane (*cis*-Decaline). Im Fall des (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadiens ist daneben in geringem Ausmaß eine transannulare Beteiligung von Hydroxyl- bzw. Methoxygruppen unter Bildung eines Dibrom-10-oxabicyclo[5.2.1]decans zu beobachten¹. Diese Reaktionsweise bestimmt auch den Verlauf der Umsetzungen von (*Z,Z*)-1,4-Cycloheptadien⁴ sowie (*E,E*)- und (*Z,E*)-1,5-Cyclododecadien⁵, die zu Dibrom-8-oxabicyclo[3.2.1]octanen bzw. Dibrom-13-oxabicyclo[8.2.1]tridecanen führen. Im Zusammenhang mit diesen Befunden haben wir das Reaktionsverhalten des (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadiens (**1**) bei der Hydroxybromierung und Methoxybromierung mit *NBS* untersucht, zumal diese Fragestellung auch in Verbindung mit Arbeiten von *Pritzkow* u. a.⁶ zum Ablauf von mehrstufigen elektrophilen Additionen an **1** Interesse beansprucht.

Im Verlauf unserer Untersuchungen sind von zwei Arbeitskreisen erste Ergebnisse über die Hydroxybromierung von **1** mit *NBS* veröffentlicht worden. Während *Stetter* und *Heckel*⁷ die Bildung eines 2,5-Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonans vom Schmp. 51—52° beobachtet haben, entsteht nach *Zefirov* u. a.⁸ ein 2,6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (Schmp. 43—44°).

Ergebnisse

(*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien (**1**) wurde mit wechselnden Mengen *NBS* in Gemischen von Wasser und Dioxan in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure bei 10 bis 20 °C umgesetzt. GC- und DC-Untersuchungen



zeigten, daß die so in hohen Ausbeuten erhältlichen Reaktionsprodukte aus sechs Verbindungen bestehen. Wie die anschließende Struktur- aufklärung deutlich machte, handelt es sich dabei um *endo,endo*-2,5-

Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**2**), *endo,endo*-2,6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**3**), *trans*-6-Brom-(Z)-cycloocten-5-ol (**4a**), ein *endo*-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (**5a**) und *trans*-5,6-Dibrom-(Z)-cycloocten (**6**); eine weitere Komponente konnte bisher nicht identifiziert werden.

Der Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes maßgeblich vom Verhältnis **1**: NBS abhängt.

Tabelle 1. Reaktion von (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien (**1**) mit NBS und Wasser
[Lösungsmittel: Wasser/Dioxan (1:2); $t = 10-20^\circ\text{C}$]

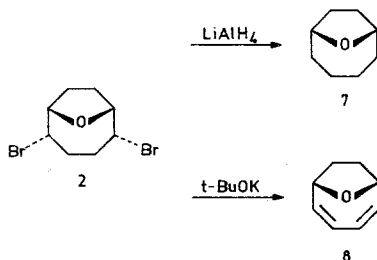
Molverhältnis 1 :NBS	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in %					
	2	3	4a	5a	6	?
2:1 ^a	62,5	12,5	7,5	6,5	9,5	1,5
1:2 ^b	81,5	16,5	0,7	0,5	0,3	0,5

^a Ausbeute an **2** + **3**: 77,5% d. Th.

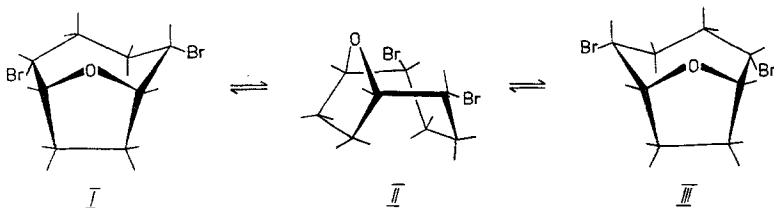
^b Ausbeute an **2** + **3**: 95% d. Th.

Aus dem Rohprodukt konnte nach erfolgter Kristallisation ein Gemisch von **2** und **3** (Verhältnis 5:1) abgetrennt werden. Daraus wurde nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol **2** erhalten; Versuche zur Isolierung von **3** führten dagegen nicht zum Erfolg. Durch präparative Dünnschichtchromatographie der Mutterlauge gelang die Abtrennung von **4a**, **5a** sowie **6** in reiner Form.

Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen wurden durch chemische Abwandlung und spektroskopische Untersuchungen gesichert. So führt die Reduktion von **2** mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (*THF*) zu 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan (**7**). Bei der Behandlung mit Kalium-*tert.*-butanolat in *THF* geht **2** in 9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (**8**) über. Die Konstitution von **7** und **8** folgt aus dem Vergleich ihrer physikalischen und spektroskopischen Daten mit denen authentischer Proben^{9,10}.



Als komplizierter erwies sich die Zuordnung der Konfiguration an C-2 und C-5. In Analogie zu Angaben von *Ganter* u. a.¹¹ für *endo,endo*-2,5-Dijod-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan koppeln im ¹H-NMR-Spektrum von **2** die jeweils zu *ABXX'*-Systemen gehörenden Protonen H-1 und H-6 bei $\delta = 4,53$ ppm sowie H-2 und H-5 bei $\delta = 4,26$ ppm zu einem Spektrum höherer Ordnung, aus dem eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist. Mittels $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagens gelingt jedoch eine Umwandlung des komplexen Spektrums in ein Spektrum 1. Ordnung ohne Linienverbreiterung, so daß die Kopplungskonstanten direkt abgelesen werden können. Das Signal von H-2 ist nunmehr in ein Dublett ($J = 5,6$ Hz) aufgespalten, dessen Linien tripllettisch ($J = 4,5$ Hz) weiter aufgespalten sind. Dieses Kopplungsbild entspricht einer *endo,endo*-Stellung der beiden Bromatome, wobei der Oxacycloheptanring in **2** eine Sesselkonformation einnehmen sollte (I), die bei Raumtemperatur über die Konformation II mit dem Alternativsessel III ein schnelles Konformerengleichgewicht bildet*. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind dann Mittelwerte der $J_{2a,3a}$ und $J_{4e,5e}$ (Dublett) bzw. $J_{1e,2a}$ und $J_{2a,3e}$ und $J_{4a,5e}$ und $J_{5e,6e}$ (Tripllett). Dieses Kopplungsschema steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von NMR-Untersuchungen an anderen Dibromoxabicyclo[*n*.2.1]alkanen¹³. Der chemische Shiftgradient $\Delta_{E_{\text{Oa}}}$ des Protons H-1 wurde zu 6,8 bestimmt. Dieser relativ hohe Wert bestätigt die *endo,endo*-Konfiguration der Bromatome (vgl. dazu auch¹⁴).

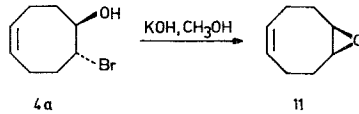


Rückschlüsse bezüglich der Konstitution von **3** ermöglichen Versuche mit Gemischen von **2** und **3** (Verhältnis 5:1). Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in *THF* erhält man daraus (neben 83% **7**) 17% 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan (**9**), dessen Struktur aus dem Vergleich mit einer authentischen Probe¹⁵ folgt. Entsprechend wird bei der Dehydrohalogenierung mittels Kalium-*tert.*-butanolat in *THF* (neben **8**) 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**10**)¹⁰ gebildet.

* Eine für 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan und 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan-7-ole angegebene Vorzugskonformation¹², in der das Oxacycloheptansegment als Wanne vorliegt, ist für **2** wegen der beiden *endo*-Bromatome an C-2 bzw. C-5 nicht möglich.

Die Konfigurationszuordnung an C-2 und C-6 wurde in Übereinstimmung mit dem Reaktionsmechanismus (siehe unten) analog zu **2** getroffen; experimentelle Beweise dafür liegen bisher nicht vor.

Die Strukturauflklärung von **4 a** erfolgte an Hand der MS-, IR- und ¹H-NMR-Daten (vgl. Exper. Teil) sowie des Verlaufes der Umsetzung mit Kaliumhydroxid, bei der einheitlich (*Z*)-*cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (**11**) entsteht, dessen physikalische und spektroskopische Daten denen einer auf unabhängigem Weg durch Epoxidation von **1** dargestellten Probe^{16,17} entsprechen. In Übereinstimmung mit Vorstellungen zum Mechanismus der Bildung von Oxiranen aus Halogenhydrinen (vgl. ¹⁸ und dort zitierte Arbeiten) werden aus *trans*-2-Halogencycloalkanolen *cis*-Oxabicyclo[*n*.1.0]-alkane, aus *cis*-2-Halogencycloalkanolen dagegen Cycloalkanone oder *trans*-Oxabicyclo[*n*.1.0]alkane gebildet^{19, 20}.



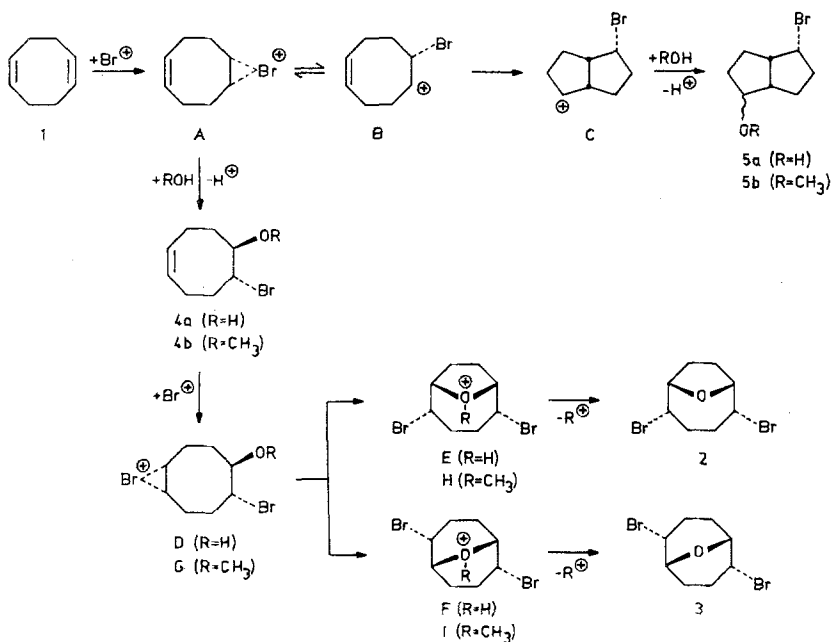
Aus MS-, IR- und ¹H-NMR-Daten wurde auf die Struktur von **5 a** geschlossen (vgl. Exper. Teil). Im Massenspektrum erscheint der Molpeak bei *m/e* = 204. Im Gegensatz zu **4 a** zeigt **5 a** im IR-Spektrum keine Bande einer intramolekular assoziierten OH-Gruppe. Das ¹H-NMR-Spektrum weist keine Vinylprotonen aus, dafür aber ein breites Multiplett zweier Methinprotonen bei $\delta = 2,7 - 2,3$ ppm. Die Signale für CHBr und CHOH erscheinen als breites Multiplett bei $\delta = 4,35 - 4,05$ ppm. Durch Anwendung von Eu(*fod*)₃ als Shiftreagens können beide Signale getrennt werden, spalten jedoch nicht auf, so daß eine eindeutige Konfigurationszuordnung an C-2 und C-6 nicht möglich ist. Aus dem Reaktionsmechanismus [vgl. dazu auch die Ausführungen zur Hydroxybromierung von (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadien¹] kann in Verbindung mit den anderen spektroskopischen Daten jedoch auf die Struktur von **5 a** als ein *endo*-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol geschlossen werden.

6 wurde durch Vergleich seiner GC- und spektroskopischen Daten mit denen einer authentischen Probe²¹ identifiziert.

Einen ganz analogen Verlauf wie die Umsetzung mit *NBS* und Wasser nimmt die Methoxybromierung von **1** mit *NBS* in Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure. So enthält das bei einem Molverhältnis **1**:*NBS* = 1:2 gebildete Reaktionsprodukt **2** (52,5%), **3** (10,5%), *trans*-6-Brom-5-methoxy-(*Z*)-cycloocten (**4 b**; 28%), ein *endo*-6-Brom-2-methoxy-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan (**5 b**; 2,5%) sowie **6** (4,5%). Die Struktur von **4 b** folgt aus dem Vergleich seiner IR- und ¹H-

NMR-Daten (vgl. Exper. Teil) mit denen von **4a**. Die Bildung von **5b** wird aus dem Auftreten eines weiteren OCH_3 -Singulets ($\delta = 3,17$ ppm) im ^1H -NMR-Spektrum einer durch präparative DC gewonnenen Probe eines Gemisches von **4b** und **5b** geschlossen.

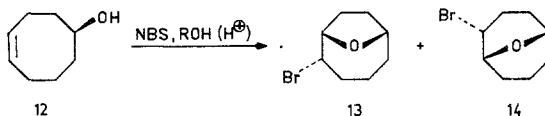
Es ist anzunehmen, daß die Hydroxybromierung sowie die Methoxybromierung von **1** mit *NBS* einem Mechanismus folgen, der von *Pritzkow* u. a.⁶ für mehrstufige elektrophile Addition an **1** vorgeschlagen und durch ausführliche experimentelle Untersuchungen belegt worden ist.



Unter den Bedingungen der Hydroxybromierung greift zunächst eine elektrophile Bromspecies eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung von **1** an, wobei ein cyclisches Bromoniumion **A** entsteht. **A** reagiert dann überwiegend im Sinne einer *trans*-1,2-Addition weiter zu **4a**. Daneben erfolgt unter transanularer Beteiligung der zweiten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung eine Umlagerung in ein *endo*-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]oct-2-ylkation **C**, aus dem **5a** zugänglich ist. Wenn man voraussetzt, daß eine Bildung von *cis*-Bicyclo[3.3.0]oct-2-ylkationen nur aus (*Z*)-Cycloocten-5-ylkationen erfolgen kann⁶, ist das Auftreten von **5a** ein Hinweis darauf, daß das cyclische Bromoniumion **A** mit einem 6-Brom-(*Z*)-cycloocten-5-ylkation **B** im Gleichgewicht steht. Infolge der großen Verbrückungstendenz des Broms liegt dieses Gleichgewicht allerdings

weitgehend auf der Seite von **A**. Dafür sprechen auch die Stereospezifität der 1,2-Addition sowie die Produktenverhältnisse von **4 a** und **5 a**. Dabei ist in Rechnung zu stellen, daß **4 a** zum größten Teil mit *NBS* weiterreagiert. Über ein cyclisches Bromoniumion **D** entstehen unter transanularer Beteiligung der Hydroxylgruppe zwei isomere sekundäre Oxoniumionen **E** und **F**, die unter Deprotonierung in **2** bzw. **3** übergehen.

Der aufgezeigte Reaktionsmechanismus findet eine Stützung durch die Ergebnisse der Umsetzung von (*Z*)-Cycloocten-5-ol (**12**) mit *NBS* und Wasser. Unter transanularer Beteiligung der Hydroxylgruppe wird dabei ein Gemisch aus 84 % *endo*-2-Brom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**13**) und 16 % *endo*-2-Brom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**14**) erhalten².



Analog zur Hydroxybromierung von **1** erfolgt bei der Methoxybromierung mit *NBS* über **4 b** die Bildung eines cyclischen Bromoniumions **G**, das unter Beteiligung der Methoxygruppe einer transanularen Umlagerung in die tertiären Oxoniumionen **H** und **I** unterliegt; diese gehen anschließend unter Entalkylierung in **2** bzw. **3** über (vgl. ⁶).

Sowohl bei der Hydroxybromierung als auch bei der Methoxybromierung von **1** findet man unter den Reaktionsprodukten in untergeordnetem Maß *trans*-5,6-Dibrom-(*Z*)-cycloocten (**6**). Diese Verbindung wird durch Reaktion des cyclischen Bromoniumions **A** mit Bromidionen gebildet, die bei Dreikomponentenreaktionen mit *NBS* auf unterschiedliche Weise entstehen können (vgl. ² und dort zitierte Arbeiten).

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Strukturanalytik der Sektion Chemie der Karl Marx-Universität Leipzig, insbesondere Herrn Dr. *Th. Welsch*, gilt unser Dank für die Durchführung analytischer und spektroskopischer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die (korr.) Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch nach *Boëtius* bestimmt; die Siedepunkte sind unkorrigiert. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Ultrarot-Spektralphotometer UR 20 (VEB Carl Zeiss Jena) verwendet. Die ¹H-NMR-Spektren (100 MHz) wurden mit einem Gerät HA 100 (Varian) aufgenommen, die ¹³C-NMR-Spektren (22,63 MHz) mit einem Gerät HX 90 (Bruker); die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte (ppm) gegen den inneren Standard *HMDs* angegeben. Zur Aufnahme der Massenspektren

(70 eV) diente ein Gerät CH 6 (Varian-MAT). Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an Geräten der Typen GCHF 18/3 (VEB Chromatron Berlin; 3 m 5% PEG 20000 auf Varaport, 180°, FID) und Moduline 2700 (Varian; modifiziert für Kapillar-GC; 65 m Carbowachs 1000 in Glaskapillaren, 60°, FID).

Umsetzung von (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien (1) mit NBS und Wasser

Zu einer Mischung von 21,6 g (0,2 Mol) **1**, 100 ml Wasser, 200 ml Dioxan und katalyt. Mengen H_2SO_4 werden unter Rühren bei 10 bis 20°C innerhalb von 30 Min. 17,8 g (0,1 Mol) bzw. 71,2 g (0,4 Mol) *NBS* gegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. bei dieser Temp. gerührt und anschließend in 1 l Wasser gegossen. Danach extrahiert man mehrmals mit *n*-Hexan, wäscht die vereinigten Extrakte mit $NaHCO_3$ -Lösung sowie Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abdestillation des Lösungsmittels (und gegebenenfalls des überschüss. **1**) verbleiben 13,8 g bzw. 55,6 g eines Gemisches, dessen Zusammensetzung (siehe Tab. 1) gaschromatographisch bestimmt wird.

Aus den Rohprodukten können nach erfolgter Kristallisation Gemische von *endo,endo*-2,5-Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**2**) und *endo,endo*-2,6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**3**) isoliert werden (Ausb. 9,2 g = 65% bzw. 51,5 g = 91%). Nach mehrfacher Umkristallisation wird daraus **2** in 98proz. Reinheit erhalten. Durch präparative Dünnschichtchromatographie der Mutterlauge (Kieselgel D, Laufmittel *n*-Hexan/Essigester 10:1) lassen sich *trans*-6-Brom-(*Z*)-cycloocten-5-ol (**4a**), ein *endo*-6-Brom-*cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (**5a**) sowie *trans*-5,6-Dibrom-(*Z*)-cycloocten (**6**) abtrennen.

endo,endo-2,5-Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**2**)

Weißer Kristalle, Schmp. 48° (*MeOH*; mit 2% **3** verunreinigt).

$C_8H_{12}Br_2O$ (284,0). Ber. C 33,83, H 4,25, Br 56,27.

Gef. C 34,13, H 4,30, Br 55,90.

MS²²: *m/e* 282 (12,3%, M^+), 203 (64,6%), 185 (2,0%), 123 (53,5%), 105 (23,2%).

IR (CCl_4): 1057 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung).

¹H-NMR ($CDCl_3$): 4,53 (m, 2 H, CH—O, $W_1 = 16$ Hz); 4,26 (m, 2 H, CHBr, $J_1 = 5,6$ Hz, $J_2 = 4,5$ Hz); 2,4—1,9 (m, 8 H, CH_2).

¹³C-NMR ($CDCl_3$): 79,6 (C-1, C-6); 51,3 (C-2, C-5); 30,5 (C-3, C-4); 26,0 (C-7, C-8).

trans-6-Brom-(*Z*)-cycloocten-5-ol (**4a**)

Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,1} 71—72°; n_D^{20} 1,5266.

$C_8H_{13}BrO$ (205,1). Ber. C 46,85, H 6,39, Br 38,96.

Gef. C 46,44, H 6,15, Br 39,41.

MS: *m/e* 204 (1,6%, M^+); 186 (3,3%); 125 (12%), 124 (2,2%), 107 (47,4%), 106 (6,3%).

IR (CCl_4): 3570 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung einer intramol. assoz. OH-Gruppe); 3018 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 1654 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung); 1072 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung); 724 cm^{-1} (CH-Rockingschwingung der *cis*-Doppelbindung).

¹H-NMR ($CDCl_3$): 5,60 (m, 2 H, CH=CH); 4,38 (m, 1 H, CHBr, $J_1 = J_2 = 9,0$ Hz, $J_3 = 3,0$ Hz); 3,90 (m, 1 H, CHOH, $J_1 = 9,4$ Hz, $J_2 = 6,0$ Hz, $J_3 = 2,8$ Hz); 2,88 (s, 1 H, OH); 2,5—1,3 (m, 8 H, CH_2).

endo-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (**5a**)

Farblose Flüssigkeit, $C_8H_{13}BrO$.

MS: *m/e* 204 (1,8%, M^+), 186 (0,8%), 125 (29,2%), 124 (10,3%), 107 (100%), 106 (11,4%).

IR (CCl_4): 3623 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung einer nichtassoziierten OH-Gruppe), 1087 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung).

1H -NMR ($CDCl_3$): 4,35—4,05 (m, 2 H, CHBr, CHOH); 3,47 (s, 1 H, OH); 2,7—2,3 (m, 2 H, CH); 2,1—1,2 (m, 8 H, CH_2).

trans-5,6-Dibrom-(*Z*)-cycloocten (**6**)

Farblose Flüssigkeit, $C_8H_{12}Br_2$.

MS: *m/e* 266 (3,1%, M^+), 187 (3,3%), 107 (95,0%).

IR (Film): 3018 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 1656 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung); 728 cm^{-1} (CH-Rockingschwingung der *cis*-Doppelbindung).

1H -NMR ($CDCl_3$): 5,60 (m, 2 H, CH=CH); 4,55 (m, 2 H, CHBr, $J_1 = J_2 = 3,2\text{ Hz}$, $J_3 = 2,2\text{ Hz}$); 2,75—2,05 (m, 8 H, CH_2).

9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan (**7**)

Zu einer Suspension von 3,4 g (0,1 Mol) $LiAlH_4$ in 100 ml THF wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,84 g (0,01 Mol) **2** in 50 ml THF gegeben. Anschließend wird die Mischung 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1,05 g (83%) **7**; weiße Kristalle, Schmp. $32\text{—}33^\circ$ (Lit.⁹: $30,8\text{—}32,2^\circ$), $C_8H_{14}O$.

MS²²: *m/e* 126 (44,8%, M^+).

IR (Film): 1068 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung).

1H -NMR ($CDCl_3$): 4,35 (m, 2 H, CH—O); 2,0—1,4 (m, 12 H, CH_2).

Die chemischen Verschiebungen der C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten¹² überein.

9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (**8**)

Eine Mischung von 14,2 g (0,05 Mol) **2**, 16,8 g (0,15 Mol) Kalium-*tert*-butanolat und 250 ml THF wird 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man von den festen Bestandteilen ab, gießt die Lösung in 750 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit *n*-Hexan. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation verbleiben 5,0 g (80%) **8**: farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 65° ; n_D^{20} 1,5237 (Lit.¹⁰: Sdp.₄ $46\text{—}48^\circ$), $C_8H_{10}O$.

IR (Film): 3013 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 1646 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung); 1078 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung).

UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 257\text{ nm}$, $\epsilon = 5320$ (Lit.¹⁰: $\lambda_{\text{max}} = 257\text{ nm}$, $\epsilon = 5650$).

(Z)-*cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (**11**)

Eine Mischung von 820 mg (4 mMol) **4a**, 450 mg (8 mMol) KOH und 50 ml MeOH wird 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gießt man in 250 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit *n*-Hexan. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation verblieben 350 mg (71%) **11**: Sdp.₁₂ $67\text{—}71^\circ$; n_D^{20} 1,4949 (Lit.¹⁷: Sdp.₄₀ $97\text{—}100^\circ$; n_D^{23} 1,4937), $C_8H_{12}O$.

Umsetzung von (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien (**1**) mit NBS und Methanol

Zu einer Lösung von 21,6 g (0,2 Mol) **1** in 200 ml MeOH werden unter Rühren bei Raumtemp. zunächst katalyt. Mengen H₂SO₄ und dann innerhalb von 30 Min. 71,2 g (0,4 Mol) NBS gegeben. Anschließend wird noch 1 Stde. gerührt. Aus dem bei der analog zur Hydroxybromierung durchgeführten Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukt (50,6 g; Zusammensetzung s. o.) können nach Kristallisation eines Gemisches von **2** und **3** durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel D, Laufmittel *n*-Hexan/Essigester 10:1) *trans*-6-Brom-5-methoxy-(*Z*)-cycloocten (**4b**), eine angereicherte Probe von *endo*-6-Brom-2-methoxy-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan (**5b**) in **4b** sowie **6** abgetrennt werden.

trans-6-Brom-5-methoxy-(*Z*)-cycloocten (**4b**)

Farblose Flüssigkeit, Sdp_{0,2} 64°; n_D^{20} 1,5218.

C₉H₁₅BrO (219,1). Ber. C 49,33, H 6,90, Br 36,46.
Gef. C 49,15, H 6,76, Br 36,74.

MS: *m/e* 218 (1,3%, M⁺), 186 (4,3%), 139 (17,4%), 138 (5,6%), 107 (47,7%), 106 (14,4%).

IR (Film): 3011 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 2827 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung der Methoxygruppe); 1648 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung); 1105 cm⁻¹ (C—O-Valenzschwingung); 722 cm⁻¹ (CH-Rokingschwingung der *cis*-Doppelbindung).

¹H-NMR (CCl₄): 5,47 (m, 2 H, CH=CH); 4,24 (m, 1 H, CHBr, $J_1 = J_2 = 9,2$ Hz, $J_3 = 3,6$ Hz); 3,41 (s, 3 H, OCH₃); 3,25 (m, 1 H, CHOCH₃, $J_1 = 9,2$ Hz, $J_2 = 6,4$ Hz, $J_3 = 3,0$ Hz); 2,6—1,6 (m, 8 H, CH₂).

Literatur

4. Mitt.: G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Mh. Chem. **108**, 1431 (1977).
- 2 Aus der Dissertation zur Promotion A von G. Haufe, Karl Marx-Universität Leipzig, 1975.
- 3 G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Mh. Chem. **108**, 199 (1977).
- 4 G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Z. Chem. **16**, 100 (1976).
- 5 J. Graefe, G. Haufe und M. Mühlstädt, Z. Chem. **16**, 180 (1976).
- 6 H. J. Franz, W. Höbold, R. Höhn, G. Müller-Hagen, R. Müller, W. Pritzkow und H. Schmidt, J. prakt. Chem. **312**, 622 (1970).
- 7 H. Stetter und K. Heckel, Chem. Ber. **106**, 339 (1973).
- 8 N. V. Averina, N. S. Zefirov, P. P. Kabzjauskas, S. V. Rogozina, N. K. Sabovaja und N. M. Solbatov, J. Org. Chem. [UdSSR] **10**, 1442 (1974).
- 9 A. C. Cope und B. C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3892 (1957).
- 10 A. C. Cope, M. A. McKervey und N. M. Weinshenker, J. Org. Chem. **34**, 2229 (1969).
- 11 C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen und K. Schaffner-Sabba, Helv. Chim. Acta **53**, 1618 (1970).
- 12 M. Barelle, M. Apparu und C. Gey, Tetrahedron Letters **1976**, 4725.
- 13 E. Kleinpeter, G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Org. Magn. Reson. **9**, 105 (1977).
- 14 J. N. Labows, jr., und D. Swern, J. Org. Chem. **37**, 3004 (1972).
- 15 A. C. Cope und A. Fournier, jr., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3896 (1957).
- 16 A. C. Cope, G. A. Berchtold, P. E. Peterson und S. H. Sharman, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6366 (1960).

- ¹⁷ J. G. Traynham und P. M. Green, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2657 (1964).
- ¹⁸ G. Berti, in: Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. 7, S. 93ff. New York-London-Sydney-Toronto: Interscience. 1973.
- ¹⁹ P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 224 (1935).
- ²⁰ G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Mh. Chem. **107**, 653 (1976).
- ²¹ W. C. Baird und J. H. Surrage, J. Org. Chem. **35**, 2090 (1970).
- ²² G. Haufe, W. Hein und J. Graefe, J. prakt. Chem. **320**, 91 (1978).