

223. Herstellung der reinen, bicyclischen Olefine Bicyclo[4.2.1]non-2-en, Bicyclo[4.2.1]non-3-en und Bicyclo[4.2.1]non-7-en

von Erich Stamm, Hans-Rudolf Leu und Reinhart Keese¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern

Herrn Prof. Dr. *Edgardo Giovannini* zum 70. Geburtstag gewidmet

(15. VI. 79)

Synthesis of the pure, bicyclic olefines Bicyclo[4.2.1]non-2-ene, Bicyclo[4.2.1]non-3-ene and Bicyclo[4.2.1]non-7-ene

Summary

The synthesis of the olefines bicyclo[4.2.1]non-2-ene (3), bicyclo[4.2.1]non-3-ene (4) and bicyclo[4.2.1]non-7-ene (5) of high 'certified' purity from one common precursor (7) is described.

Die Beobachtung, dass sich *Bredt*-Olefine²⁾ vom Typ 1 und 2 unter dem Einfluss von Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) isomerisieren³⁾, veranlasste uns, die bicyclischen Olefine 3, 4 und 5 in hoher Reinheit herzustellen.

Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung der Olefine 4 [3a] [3b] und 5 [3a] [3c]⁴⁾ oder der Enone 6 [4], 7 [5] und 8 [6], aus denen erstere leicht zugänglich sein sollten, sind so ausgelegt, dass aus einem Vorläufer jeweils nur eines oder allenfalls ein Gemisch der Bicyclononene 4 und 5 erzeugt worden ist.

Bei unserer Planung möglicher Synthesen standen folgende Überlegungen im Vordergrund: Da alle drei isomeren Bicycloolefine in vergleichbaren Mengen benötigt wurden, lag es nahe, 3, 4 und 5 aus einem gemeinsamen Vorläufer herzustellen. Besonders schien hierfür Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on (9) geeignet, das aus Cyclooctatetraen leicht zugänglich ist [7] (*Schema 2*).

Durch schrittweise, selektive Reduktion erst mit Lithiumaluminiumhydrid, dann mit Diimin und weiteren Reaktionen sind über 10 [4a], die Enone 6, 7, 8 erhältlich. Im Hinblick auf mechanistische Studien ist dabei von Bedeutung, dass durch diese Reduktionsschritte eine stereospezifische Deuterierung möglich ist⁵⁾. Die Enone 6,

¹⁾ Korrespondenz-Autor.

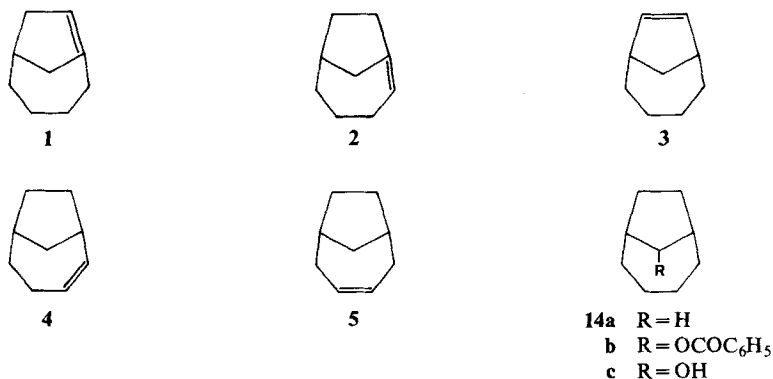
²⁾ Für die Definition siehe [1], Fussnote (***).

³⁾ Siehe nachstehende Mitteilung [2].

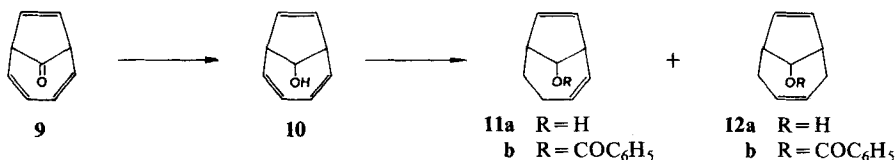
⁴⁾ Wir danken Prof. W. Kraus, Universität Hohenheim für spektroskopische Daten der Olefine 4 und 5.

⁵⁾ Für den Mechanismus der durch geeignet orientierte Hydroxygruppen induzierten Reduktion von Doppelbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid siehe [8].

Schema 1



Schema 2



7 und 8, unmittelbare Vorläufer der flüchtigen Olefine, sind stabil und eindeutig charakterisierbar.

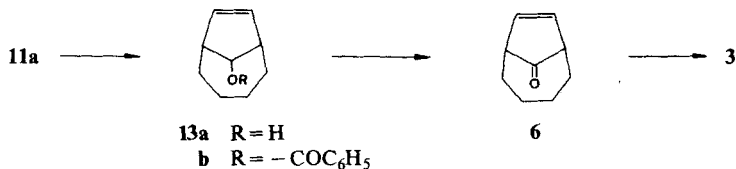
Synthesen. – Das nach *Shechter* [7] aus Cyclooctatetraen über das Trienon **9** hergestellte *syn*-Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-ol⁶⁾ (**10**), wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther zu einem (2:3)-Gemisch der isomeren Dienole **11a** und **12a** reduziert [9], welche sich gas-chromatographisch trennen liessen. Aus diesen Dienolen wurden dann die Olefine 3–5 hergestellt.

Bicyclo[4.2.1]non-7-en (**3**). *syn*-Bicyclo[4.2.1]nona-2,7-dien-9-ol (**11a**) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid weiter zum *syn*-Bicyclo[4.2.1]non-7-en-9-ol (**13a**) reduziert. Entgegen den Erfahrungen von *Sakai* [4a] war **11a** in Tetrahydrofuran gegenüber Lithiumaluminiumhydrid stabil und wurde erst im höher siedenden Monoglym reduziert.

Diese durch benachbarte Hydroxygruppen assistierte Reduktion einer Doppelbindung mit Lithiumaluminiumhydrid bei erhöhter Temperatur ist vom Abstand der beiden funktionellen Gruppen stark abhängig [8]; so wurde das Dienol **12a** unter den gleichen Bedingungen nicht reduziert. Die anschliessende Oxydation von **13a** nach *Jones* [10] lieferte kristallines Bicyclo[4.2.1]non-7-en-9-on (**6**) [4a], aus welchem durch *Wolf-Kishner-Reduktion* Bicyclo[4.2.1]non-7-en (**3**) hergestellt wurde.

⁶⁾ Die Angabe *syn* bezieht sich auf die Stellung der Hydroxygruppe an C(9) bezüglich der Brücke C(2)–C(5).

Schema 3

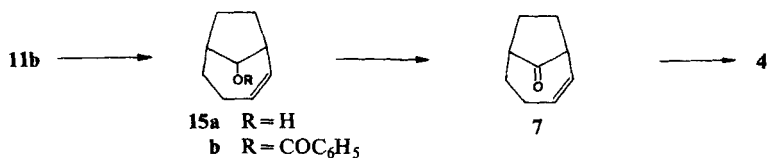


Obwohl dabei das als Lösungsmittel verwendete Triäthylenglycol entgast und die Reaktion unter Argon durchgeführt worden war, liess sich die Bildung von Bicyclo[4.2.1]nonan (**14a**) nicht vollständig unterdrücken. Zur Abtrennung von **14a** wurde an mit 20% Silbernitrat imprägniertem Kieselgel chromatographiert. Eluieren mit Freon⁷⁾-Essigsäure ergab nach Abtrennung des Lösungsmittel und nach Sublimation kapillar-gas-chromatographisch reines Olefin **3**, dessen Struktur durch spektroskopische Daten, insbesondere das ¹³C-NMR.-Spektrum, gestützt wird.

Bicyclo[4.2.1]non-2-en (**4**) und Bicyclo[4.2.1]non-3-en (**5**). Die relative Geschwindigkeit der Reduktion cyclischer Olefine mit Diimin ist von Struktur und Ringgrösse abhängig [11]. Extrapoliert man auf bicyclische Diene vom Typ **11a** und **12a**, so ist zu erwarten, dass die C(7),C(8)-Doppelbindung bevorzugt reagiert. Orientierende Experimente mit **11a** zeigten jedoch gegenüber Diimin eine wenig ausgeprägte Selektivität. Eine für die Herstellung des Olefins **4** befriedigende Ausbeute wurde erst erzielt, als anstelle von **11a** sein Benzoatesäureester **11b** mit Diimin reduziert wurde.

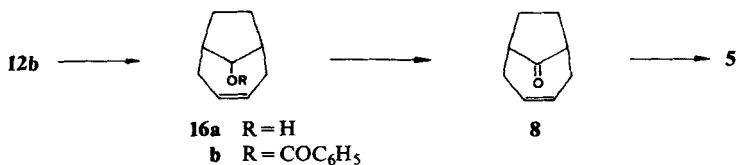
Bei dem für die Gewinnung von **15b** optimalen Umsatz von 70% entstand *syn*-9-Benzoyloxybicyclo[4.2.1]non-2-en (**15b**) jedoch nur mit einer Ausbeute von 42%; daneben entstanden die Benzoate **13b** und **14b**.

Schema 4



Das für die Gewinnung von Bicyclo[4.2.1]non-3-en (**5**) erforderliche Bicyclo[4.2.1]non-3-en-9-ol (**16a**) wurde analog zu **15a** über das Benzoat **12b** hergestellt.

Schema 5



⁷⁾ Wegen ihrer extremen Flüchtigkeit wurde für die Reinigung und Isolierung der Olefine **3**, **4** und **5** ausschliesslich Freon 11 (= Fluortrichlormethan) verwendet.

Die Selektivität der Reduktion ist bei **12b** grösser als bei **11b**: aus ersterem bildete sich bei vollständigem Umsatz und nachfolgender Verseifung **16a** mit einer Ausbeute von 78%; als einziges Nebenprodukt wurde dabei der gesättigte Alkohol **14c** isoliert.

Die ungesättigten Alkohole **13a**, **15a** und **16a** wurden jeweils chromatographisch an mit 20% Silbernitrat imprägniertem Silicagel gereinigt. Bemerkenswert ist, dass **15a** auf mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel mit Hexan/Äther 1:1 als Laufmittel einen R_f -Wert besitzt, der mit 0,1 wesentlich kleiner als der von **13a** (0,36), **14c** (0,54) und **16a** (0,25) ist⁸). Dies dürfte auf die für die besondere Stabilität eines Ag(I)-Komplexes verantwortliche Nachbarschaftsbeziehung zwischen der Hydroxygruppe und der Doppelbindung in **15a** zurückzuführen sein. Übrigens äussert sich diese auch bei der Chromsäureoxydation⁹) und wie schon weiter oben erwähnt, bei der Reduktion der Doppelbindung von **11a** mit Lithiumaluminiumhydrid.

Nach Oxydation von **15a** zu **7** [5] wurde Bicyclo[4.2.1]non-2-en (**4**) durch *Wolf-Kishner*-Reduktion erhalten; analog wurde Bicyclo[4.2.1]non-3-en (**5**) aus dem bicyclischen Enon **8** hergestellt. Bemerkenswert ist, dass bei der Herstellung von **4** bzw. **5** unter den recht energischen Bedingungen der *Wolf-Kishner*-Reduktion die jeweils isomeren Olefine **5** bzw. **4** als Nebenprodukte gebildet werden.

Die Struktur der kapillar-gas-chromatographisch reinen Olefine **4** und **5** wird durch spektroskopische Daten gestützt: die breitbandentkoppelten ¹³C-NMR.-Spektren entsprechen denjenigen, die *Kraus & Klein* [3a] für die auf anderem Wege hergestellten Olefine **4** und **5** erhalten haben⁴).

Wir danken der BASF Ludwigshafen für grosszügige Mengen an Cyclooctatetraen.

Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.103-0.74 und 2.560-0.76) ermöglicht.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden mit einem *Tottoli*-Gerät gemessen und sind nicht korrigiert. Bei Kugelrohrdestillationen ist für Siedepunkte die Ofentemp. angegeben. Die IR.-Spektren (Absorptionsbanden in cm^{-1}) wurden in Chloroform mit einem *Perkin-Elmer* 457 Infrarotspektrometer (s =stark, m =mittel, w =schwach, S =Schulter), die ¹H-NMR.-Spektren (chemische Verschiebungen in ppm bzgl. TMS (=0 ppm) als interner Standard, Kopplungskonstanten J in Hz; m =Multipllett, s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett), wenn nicht anders angegeben, im Lösungsmittel CDCl_3 , mit den Geräten *Varian* EM 360 und XL 100 sowie *Bruker* WP 80, die ¹³C-NMR.-Spektren mit dem Gerät *Varian* XL 100 (interner Standard TMS) gemessen. Die UV.-Spektren wurden in Hexan mit dem *Varian-Techtron* Spektrophotometer 635 (λ_{max} in nm) aufgenommen. Die Massenspektren (*Varian* MAT CH5-DF und CH-7A) sind in m/e (%) angegeben. Für die analytische Gaschromatographie (GC.) wurden die Geräte *Perkin-Elmer* 900 und *Varian* 920, und für präparative gas-chromatographische Auftrennungen das Gerät *Perkin-Elmer* F21 verwendet. Kapillar-GC. (*Carlo-Erba* Fractovap 2150) wurde mit Hilfe einer Glaskapillarkolonne UCON HB 5100 20 m der Firma *Jaeggi*, Trogen, durchgeführt. R_f -Werte wurden auf Dünnschichtchromatographieplatten bestimmt, die folgendermassen hergestellt wurden: für ca. 800- cm^2 -DC.-Platten wurden 13 g Kieselgel (*Merck* G) in einer Lösung von 2,6 g Silbernitrat in 26 ml bidest. Wasser aufgeschlämmt und nach 90 s

⁸) Trotz dieser Tatsache wurde darauf verzichtet, **15a** chromatographisch von **13a** zu trennen, da **15a** mit Äther/Alkohol zwar eluiert werden konnte, mit letzterem aber flüchtig war.

⁹) Während die Ketone **6** und **8** aus den entsprechenden Alkoholen **13a** und **16a** mit 70–80% gewonnen wurden, entstand **7** unter gleichen Bedingungen nur zu 41%.

auf die mit Aceton gereinigten Objektträger aufgetragen. Die Platten wurden 4 Std. bei 100°/100 Torr getrocknet. Die Substanzen wurden durch Besprühen mit Schwefelsäure/Wasser 1:1 und Aufheizen entwickelt. Für säulenchromatographische Trennungen wurde teilweise silbernitrat-imprägniertes Kieselgel verwendet. Dazu wurden 200 g Kieselgel in einer Lösung von 40 g Silbernitrat in 300 ml bidest. Wasser aufgeschlämmt. Im Rotationsverdampfer (RV.) wurde die Hauptmenge des Wassers abdestilliert und der Rückstand 24 Std. bei 120°/100 Torr getrocknet. Als Trocknungsmittel der organischen Phasen wurde Magnesiumsulfat verwendet. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung Herr D. Manser) durchgeführt.

Herstellung von syn-Bicyclo[4.2.1]nona-2,7-dien-9-ol⁶) (11a) und syn-Bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-9-ol⁶) (12a). Das in 50% Ausbeute nach Shechter et al. [7] hergestellte Bicyclo[4.2.1]non-2,4,7-trien-9-on (9) wurde unverzüglich mit Natriumborhydrid reduziert. Das bei -20° teilweise erstarrende Öl wurde aus Hexan kristallisiert. Aus der Mutterlauge wurde chromatographisch mit Hexan/Äther 10:1 als Laufmittel weiteres 10 erhalten. Ausbeute 75,5%, Smp. 52,5-53° ([3a]: 52-52,5°). Der ungesättigte Alkohol 10 wurde nach Sakai [3a] reduziert und ergab in 92% Ausbeute ein (2:3)-Gemisch von 11a und 12a. Davon wurden 6,05 g durch präp. GC. (20% FX 1150 auf Chromosorb A) in 2,033 g 11a und 3,186 g 12a getrennt. 11a: Smp. 51-51,5° ([3a]: 51-51,5°); 12a: Smp. 82,5-83° ([3a]: 80-80,5°).

Herstellung von Bicyclo[4.2.1]non-7-en (3). - *syn-Bicyclo[4.2.1]non-7-en-9-ol⁶) (13a) [4a].* Eine Lösung von 663 mg (487 mmol) 11a in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurde zu einer Suspension von 150 mg (3,9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 15 ml 1,2-Dimethoxyäthan getropft und 24 Std. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig Wasser und dann 25proz. Salzsäure zugegeben. Die durch 3malige Extraktion erhaltene Ätherphase wurde mit NaCl-Lösung neutral gewaschen und getrocknet. Nach Eindampfen und Sublimation des Rückstandes bei 100°/0,2 Torr ergaben sich 625 mg 13a als farblose Kristalle. Smp. einer nochmals sublimierten Probe: 149-149,5° ([4a]: 115-117°). - ¹H-NMR.: 1,30-1,95 (m, 8 H); 1,80 (br. s, 1 H); 2,70 (m, 2 H); 4,45 (t, J = 7, 1 H); 5,66 (m, J = 2, 2 H). - MS.: 138 (31, M⁺), 120(57), 107(22), 105(26), 95(25), 92(53), 91(67), 79(100), 78(22), 67(46).

Bicyclo[4.2.1]non-7-en-9-on (6) [4a] [4c]. Nach Jones [10] wurden 594 mg (4,3 mmol) Alkohol 11a oxydiert. Nach Sublimation bei 100°/0,1 Torr wurden 517 mg farblose Kristalle erhalten. Diese wurden an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel (Säule wassergekühlt) chromatographiert. Nach erneuter Sublimation ergaben sich 466 mg (80%) reines 6 vom Smp. 91-91,5°; Rf. (SiO₂/Ag, Hexan/Äther 1:1) 0,59. - UV.: 296 (17,5). - IR.: 2920s, 2850m, 1732s, 1440m, 1160m, 8603, 840w. - ¹H-NMR.: 1,10-1,95 (Signalhaufen, 8 H); 2,94 (m, 2 H); 6,05 (m, 2 H). - ¹³C-NMR.: 24,9, 28,3, 50,7, 132,8, 217,7. - MS.: 136 (19, M⁺), 108(52), 93(49), 80(66), 79(100), 77(29), 67(50), 66(23), 41(30), 39(40), 28(71), 27(21).

C₉H₁₂O (136,20) Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 79,11 H 8,89%

Herstellung von Bicyclo[4.2.1]non-7-en (3). Die Lösung von 463 mg (3,4 mmol) Keton 6 in 5 ml Triäthylenglykol¹⁰⁾ wurde mit 0,5 ml (10 mmol) Hydrazinhydrat sowie 780 mg (14 mmol) pulverisiertem Kaliumhydroxid¹¹⁾ versetzt und unter Argon im Metallbad auf 150° erhitzt. Nach 2 Std. wurde der Rückflusskühler durch einen Destillationsaufsatz mit Vorlage ersetzt und das Gemisch solange auf 190° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde (3-4 Std.). Nach Kühlen auf 0° wurde die gesamte Apparatur mit Fluortrichlormethan (Freon 11) und Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde nach der Trennung nochmals mit Freon extrahiert. Die Freonphase wurde mit NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 25-30° auf 1-2 ml eingengt. Der gelbliche Rückstand wurde bei +4° an 7 g Kieselgel mit Freon chromatographiert und erneut eingengt. Das farblose Konzentrat wurde bei 0° an 26 g Kieselgel (imprägniert mit 20% Silbernitrat) chromatographiert. Freon eluierte Bicyclo[4.2.1]nonan (14a), mit Freon/Essigsäure 4:1 wurde das Olefin 3 eluiert. Die Essigsäure enthaltenden Fraktionen wurden bei 0° mit NaHCO₃- und NaCl-Lösung ausgewaschen, getrocknet und bei 200 Torr eingengt. Die anschliessende Sublimation (80°/50 Torr) ergab 194 mg (1,59 mmol = 46,7%) gas-chromatographisch (Kapillar-GC.) reines, farbloses Kristallinat, das nach ca. 2 Std. wachsig-klebrig wird. Smp. 66-67°; Rf. (SiO₂/Ag, Hexan/Äther 1:1) 0,49. - IR.: 2900s, 2845s, 1440m, 1435m, 838m, 820w. - ¹H-NMR. (100 MHz, Toluol-d₈, -10°): 1,44 (m, 8 H); 1,56 (d × t, ²J = 12,0,

¹⁰⁾ Triäthylenglykol wurde unter Ar 1 Std. auf 190° erhitzt, dann bei 130°/0,2 Torr destilliert.

¹¹⁾ Kaliumhydroxid-Pillen wurden unter abs. Äther gemörsert, nach dem Abdekantieren des Äthers mit dem Föhn getrocknet und unter Argon in den Reaktionskolben transferiert.

$^3J=0,75$, $H_{syn}-C(9)$; 1,86 ($d \times t$, $^2J=12,0$, $^3J=7,3$, $H_{anti}-C(9)$); 2,70 (m , 2 Brückenkopf-H); 5,64 (m , 2 Olefin-H). - $^{13}C-NMR$.: 25,1(t), 31,5(t), 33,6(t), 42,0(d), 134,4(d). - MS.: 122 (20, M^+), 94(11), 93(29), 81(24), 80(100), 79(64), 77(18), 67(23), 66(32), 41(11), 39(11), 28(11).

C_9H_{14} (122,21) Ber. C 88,45 H 11,55% Gef. C 88,14 H 11,70%

Herstellung von Bicyclo[4.2.1]non-2-en (4). - syn-9-Benzoyloxy-bicyclo[4.2.1]nona-2,7-dien (**11b**). Die Lösung von 948 mg (6,96 mmol) Alkohol **11a** in 6 ml Pyridin wurde bei 0° mit 1,3 ml (11,2 mmol) Benzoylchlorid versetzt und 1 Std. gerührt. Nach 17 Std. bei RT. wurde das Gemisch mit Äther versetzt, die Ätherphase mit 2N HCl, dann mit $NaHCO_3$ - und NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft; der gelb-braune, ölige Rückstand wurde an Kieselgel mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert. Ausbeute: 1,357 g (81%), farbloses Öl. Sdp.: 140°/0,02 Torr. - ^1H-NMR .: 1,56-2,31 (Signalhaufen, 4 H); 3,05 (m , 1 H); 3,46 (m , 1 H); 5,24 (t , 1 H); 5,40-6,10 (Signalhaufen, 4 H); 7,27-7,69 (m , 3 H); 8,0-8,17 (m , 2 H).

Bicyclo[4.2.1]non-2-en-9-on (7) [4c]. Eine Lösung von 1,357 g (5,65 mmol) Benzoat **11b** und 1,3 g (ca. 6,7 mmol) frisch bereitetem Kalium-azodicarboxylat [12] in 30 ml Methanol wurde bei 0° innerhalb von 45 Min. mit 360 mg (6 mmol) Essigsäure in 10 ml Methanol versetzt. Das Eisbad wurde entfernt und nach 1 Std. nochmals 360 mg (6 mmol) Essigsäure in Methanol zugetropft. Nach weiteren 2 Std. wurde die Lösung i.RV. eingeeengt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit $NaHCO_3$ - und NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft; der Rückstand wurde in einer wassergekühlten Säule an Kieselgel, imprägniert mit 30% Silbernitrat, chromatographisch aufgetrennt. Mit Hexan/Äther 5:1 wurden 174 mg (18%¹²) Benzoat **14b**, mit Hexan/Äther 3:1-1:1 676 mg (70,6%¹²) eines ca. (17:83)-Gemisches der Benzoate **13b** und **15b** und mit Äther noch 409 mg (30%) Reaktand **11b** eluiert.

Zur Gewinnung des Ketons **7** wurden 897 mg (3,7 mmol) eines (17:83)-Gemisches der Benzoate **13b** und **15b** mit 600 mg (10,7 mmol) Kaliumhydroxid in 24 ml Methanol/Wasser 2:1 4 Std. gekocht, die Alkohole **13a** und **15a** mit Äther extrahiert und nach Sublimation bei 80°/0,03 Torr mit Jones-Reagens [10] bei 0° oxydiert. Das durch Ätherextraktion erhaltene Gemisch der Ketone **6** und **7** wurde in einer wassergekühlten Säule an Kieselgel-Silbernitrat (20%) mit Pentan/Äther 4:1 getrennt. Nach Sublimation wurden neben 66 mg (0,49 mmol) Keton **6** total 205 mg (41%), im Kapillar-GC. reines Keton **7** erhalten. Smp. 25-27° ([α]_D < 5°). - Rf. (SiO_2/Ag , Hexan/Äther 1:1) 0,36. - UV.: 308(76). - ^1H-NMR .: 1,55-2,45 (Signalhaufen, 7 H); 2,45-3,0 (Signalhaufen, 3 H); 5,65-6,05 (m , 2 H). - $^{13}C-NMR$.: 23,3, 24,1, 28,1, 31,4, 47,2, 48,1, 127,7, 218,6. - MS.: 136 (43, M^+), 108(23), 93(35), 80(100), 79(66), 77(17), 67(87), 66(16), 65(17), 54(17), 41(46), 39(36).

Bicyclo[4.2.1]non-2-en (4) [3a]. Die Wolf-Kishner-Reduktion von **7** wurde analog zu **6** durchgeführt. Aus 246 mg (1,8 mmol) **7** wurden nach Chromatographie an Kieselgel/Silbernitrat (20%) mit Freon 11 und Freon/Essigsäure bei 4° und anschließender Kugelrohrdestillation bei 70°/50 Torr 87 mg (39,5%) Olefin **4** isomerenfrei gewonnen. Smp. 18-20° ([α]_D, Sdp. 165-167°), Rf. (SiO_2/Ag , Hexan/Äther 4:1) 0,57. - IR.: 2900s, 2855s, 2840s, 1438m, 880w. - ^1H-NMR . (100 MHz, Toluol d_8 , -10°): 1,44 (m , 8 H); 1,56 ($d \times t$, $^2J=12,0$; $^3J=0,75$, $H_{syn}-C(9)$); 1,86 ($d \times t$, $^2J=12,0$; $^3J=7,3$, $H_{anti}-C(9)$); 2,70 (m , 2 Brückenkopf-H); 5,64 (m , 2 Olefin-H). - $^{13}C-NMR$.: 24,3(t), 29,0(t), 31,6(t), 32,6(t), 37,9(d), 38,2(d), 40,3(t), 128,1(d), 138,9(d). - MS.: 122 (19, M^+), 93(30), 81(40), 80(100), 79(79), 77(18), 67(36), 66(20), 41(21), 39(19).

C_9H_{14} (122,21) Ber. C 88,45 H 11,55% Gef. C 88,09 H 11,71%

Herstellung von Bicyclo[4.2.1]non-3-en (5). - syn-9-Benzoyloxy-bicyclo[4.2.1]non-3,7-dien (**12b**). Die Benzoylierung von **12a** wurde analog zu derjenigen von **11a** durchgeführt. Aus 1,265 g (9,3 mmol) Alkohol **12a** wurden nach der Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 4:1 2,141 g (96%) Benzoat **12b** als farbloses Öl erhalten. - ^1H-NMR .: 1,95-2,65 (m , 4 H); 3,08 (m , 2 H); 5,42 (m , 2 H); 5,54 (t , 2 H); 5,81 (m , 2 H); 7,30-7,70 (m , 3 H); 7,95-8,15 (m , 2 H).

syn-Bicyclo[4.2.1]non-3-en-9-ol (16a). Analog zur Herstellung von **15b** und **11b** wurden 960 mg (4,0 mmol) Benzoat **12b** mit Diimin (freigesetzt mit Essigsäure aus insgesamt 2,0 g (ca. 10 mmol) Kalium-azodicarboxylat) reduziert. Nach der Aufarbeitung wurde das gelbliche Öl mit methanolischem Kaliumhydroxid verseift. Nach Aufarbeitung und Sublimation bei 75°/0,1 Torr verblieben 536 mg

¹²) Bezüglich umgesetztes Benzoat **11b**.

farbloses Kristallisat, das in einer wassergekühlten Säule an Kieselgel/Silbernitrat (20%) aufgetrennt wurde. Mit Hexan/Äther 1:1 wurde der gesättigte Alkohol **14c** [4b], mit Äther der ungesättigte Alkohol **16a** eluiert. Ausbeute nach Sublimation bei 70°/0,1 Torr 434 mg (78,5%). Smp. 89,5–90°. – ¹H-NMR.: 1,20–2,03 (Signalhaufen, 5 H); 2,03–2,55 (Signalhaufen, 5 H); 2,60 (s, 1 H); 4,15 (t, 1 H); 5,48 (m, 2 H). – MS.: 138 (7, M⁺), 120(38), 105(26), 92(91), 91(96), 79(100), 78(38), 67(26), 41(42), 39(29).

Bicyclo[4.2.1]non-3-en-9-on (**8**). Die Oxydation von 430 mg (3,11 mmol) Alkohol **16a** wurde nach Jones [10] durchgeführt. Nach der Aufarbeitung wurde an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Die anschliessende Sublimation bei 70°/0,1 Torr lieferte 305 mg (72%) **8**, das gemäss Kapillar-GC. noch eine Spur **6** enthielt. Smp. 56–56,5° ([6b] 50,5–51°). – Rf. (SiO₂/Ag, Hexan/Äther 1:1) 0,50. – UV.: 297(16). – ¹H-NMR.: 1,45–2,35 (Signalhaufen, 8 H); 2,35–2,75 (m, 2 H); 5,53 (m, 2 H). – ¹³C-NMR.: 25,7, 32,2, 45,3, 126,5, 223,3. – MS.: 136 (100, M⁺), 95(21), 93(57), 91(21), 82(41), 80(60), 79(95), 67(78), 66(21), 55(68), 54(27), 41(43), 39(46).

Bicyclo[4.2.1]non-3-en (**5**) [3a] [3c]. Das Keton **8** (279 mg [2,05 mmol]) wurde analog zu **6** und **7** nach Wolf-Kishner reduziert. Zur Abtrennung von **14a** und dem durch Isomerisierung entstandenen Olefin **4** wurde an Kieselgel/Silbernitrat (20%) bei 4° mit Freon/Essigsäure chromatographiert. Nach dem Einengen der Freon-11-Lösung bei 300 Torr und Sublimation bei 70°/50 Torr wurden 140 mg (56%) kapillar-gas-chromatographisch reines, kristallines **5** gewonnen. Smp. 40° ([3a], Sdp. 168–170°). – Rf. (SiO₂/Ag, Hexan/Äther) 0,73. – IR.: 2970m, 2910s, 2860s, 2820m, 1440m, 1425m, 870w, 860w. – ¹H-NMR.⁴): 0,93–1,8 (Signalhaufen, 6 H); 1,91 (m, 4 H); 2,15 (m, 2 H); 5,18 (m, 2 H). – ¹³C-NMR.⁴): 30,7(t), 36,1(d), 37,8(t), 39,2(t), 126,7(d).

C₉H₁₄ (122,21) Ber. C 88,45 H 11,55% Gef. C 88,52 H 11,73%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Kesse, *Angew. Chemie* **87**, 568 (1975); *ibid.* Int. Ed. **14**, 528 (1975).
- [2] E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel & R. Keese, *Helv.* **61**, 2181 (1979).
- [3] a) G. Klein, Dissertation Universität Tübingen, 1975; b) K. B. Becker, Universität Basel, persönliche Mitteilung; c) C. W. Jefford, U. Burger & F. Delay, *Helv.* **56**, 1083 (1973).
- [4] a) M. Sakai, *Tetrahedron Letters* **1973**, 2297; b) A. F. Diaz, J. Fulcher, M. Sakai & S. Winstein, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 1265 (1974); c) D. I. Schuster & C. W. Kim, *J. org. Chemistry* **40**, 505 (1975).
- [5] A. J. Deeming, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson & J. Lewis, *J. chem. Soc. Dalton* **1974**, 2093.
- [6] a) H. Onone, I. Moritani & S. I. Murahashi, *Tetrahedron Letters* **1973**, 121; b) W. C. Still, *Synthesis* **1976**, 453; c) s. auch W. Carruthers & A. Orridge, *J. chem. Soc. Perkin I* **1977**, 2411.
- [7] T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Trimitsis, J. B. Press & H. Shechter, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 5366 (1972).
- [8] B. Franzus & E. I. Snyder, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3423 (1965).
- [9] M. Sakai, R. F. Childs & S. Winstein, *J. org. Chemistry* **37**, 2517 (1972).
- [10] L. Fieser & M. Fieser, 'Reagents for Organic Synthesis', J. Wiley & Sons 1967, Vol. 1, S. 142.
- [11] N. Garti & S. Siegel, *J. org. Chemistry* **41**, 3922 (1976).
- [12] Houben-Weyl, «Methoden der org. Chemie», Thieme Verlag, Stuttgart 1967, 4. Aufl., Bd. X/2, S. 816.