

Einführung einer Dreifachbindung in das Bicyclo[6.1.0]nonan-Gerüst

Herbert Meier*, Christina Antony-Mayer, Cornelius Schulz-Popitz und Georg Zerban

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

Eingegangen am 28. Juli 1987

Ausgehend von den auf verschiedenen Wegen zugänglichen Ketonen **1a–c** wird die Einführung einer Dreifachbindung in das Bicyclo[6.1.0]nonan-Gerüst mit Hilfe der Selenadiazol-Methode untersucht. Dabei können die hochgespannten Bicyclo[6.1.0]nonyne **2a** und **2b** in reiner Form isoliert werden. Maßgeblich für die Position der Dreifachbindung ist die Regioselektivität der Ringschlußreaktion bei der Selenadiazolbildung.

Introduction of a Triple Bond into the Bicyclo[6.1.0]nonane Skeleton

The introduction of a triple bond into the bicyclo[6.1.0]nonane skeleton is investigated by applying the selenadiazole method to the ketones **1a–c**, accessible on different pathways. The highly strained bicyclo[6.1.0]nonynes **2a** and **2b** can be isolated in pure state. The regioselectivity of the ring-closure reaction yielding the selenadiazoles determines the position of the triple bond.

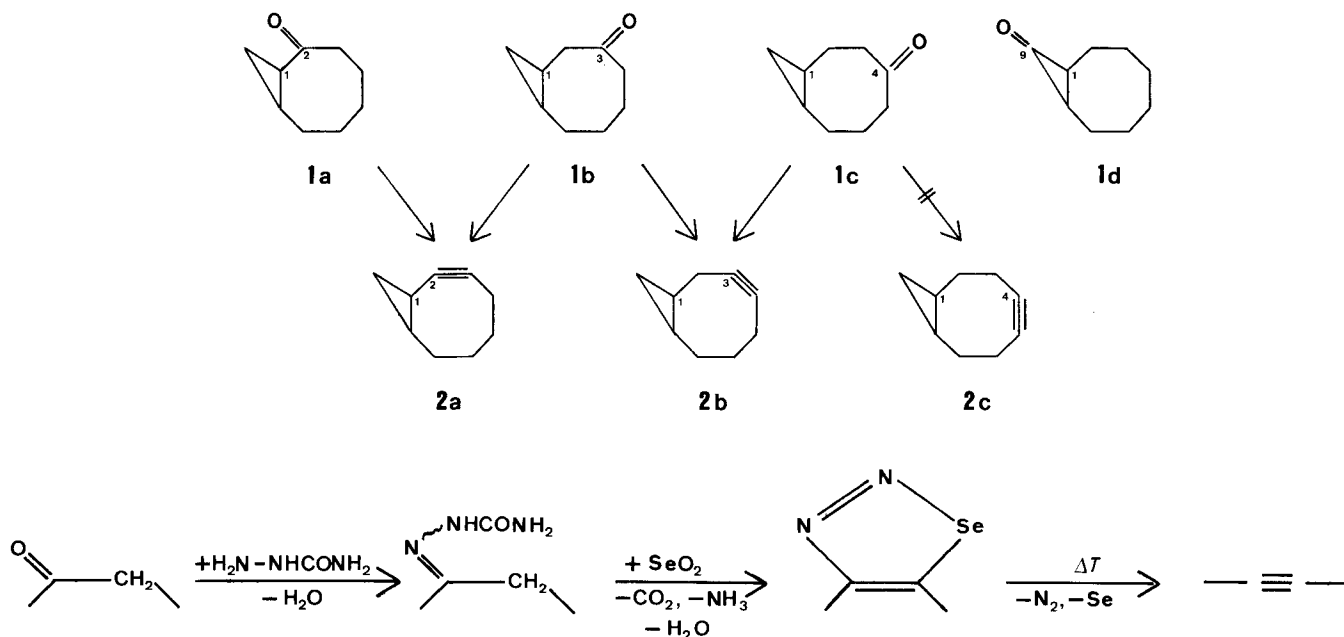
Von den vier möglichen konstitutionsisomeren Bicyclo[6.1.0]nonanonen sind **1a–c** sowohl mit den im Schema 1 angegebenen *cis*-Konfigurationen als auch mit den entsprechenden *trans*-Konfigurationen in der Literatur¹⁾ beschrieben. Lediglich das Cyclopropanderivat **1d** ist noch unbekannt. Zur Umwandlung in die drei konstitutionsisomeren Bicyclo[6.1.0]alkyne **2a–c** muß formal Wasser eliminiert werden. Das ist, im Gegensatz zur Rückreaktion, auf direktem Weg nicht möglich, wohl aber auf dem Umweg über die thermische Fragmentierung der aus den Ketonen zugänglichen 1,2,3-Selenadiazole. Diese Methode hat sich zur Einführung von gespannten Dreifachbindungen besonders bewährt²⁾. Von den fünf im Schema 1 eingezeichneten „Dehydratisierungen“ gelingen hierbei vier.

Bei unsymmetrischen Ketonen ist mit einer *E/Z*-Isomerie auf der Semicarbazonstufe zu rechnen. Stehen zudem auf

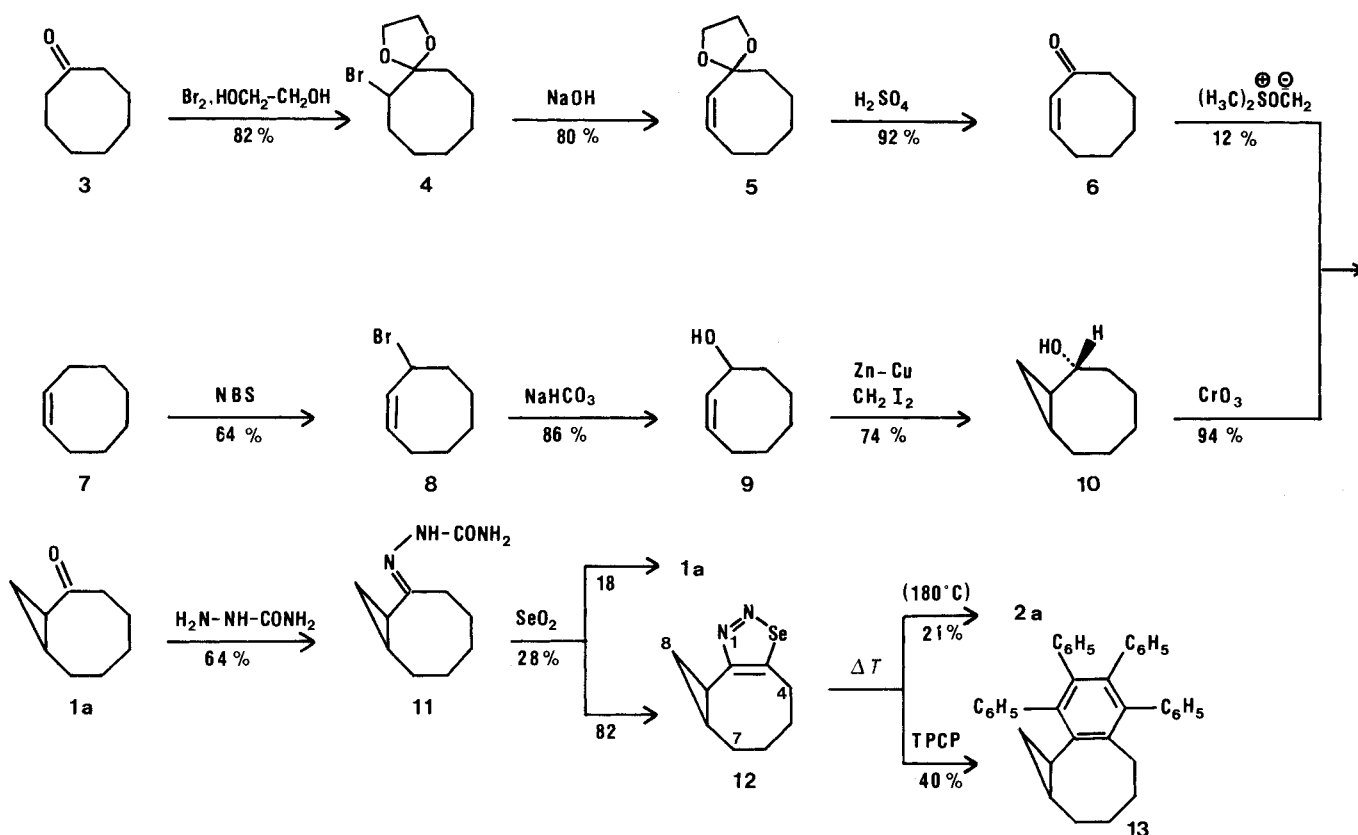
beiden Seiten der Semicarbazongruppe Methylengruppen zur Verfügung, dann kann die Ringschlußreaktion prinzipiell in zwei Richtungen erfolgen, das heißt es können isomere Selenadiazole und daraus isomere Alkine entstehen. Die von elektronischen und sterischen Effekten gesteuerte Regioselektivität der Ringschlußreaktion³⁾ bestimmt damit die Lage der eingeführten Dreifachbindung.

Zur Herstellung von **1a** sind wir zunächst von Cyclooctanon (**3**) ausgegangen. Bei der Einwirkung von Brom in Glycol erhält man in einem Schritt das in α -Stellung bromierte Acetal **4**, das mit Natronlauge zu **5** dehydrobromiert wird. Mit Schwefelsäure kann die Acetalgruppierung abgespalten werden, wobei 2-Cycloocten-1-on (**6**) entsteht⁴⁾. Während die Einzelausbeuten (Schema 2) für die drei ersten Schritte zwischen 80 und 90% liegen, läßt sich die Cyclopropanring-Bildung nach der Corey-Methode⁵⁾ weder mit **6**

Schema 1



Schema 2



noch mit **5** befriedigend durchführen. Optimierungsversuche zeigten, daß die in Lit.⁶⁾ angegebene Ausbeute von 12% für **6**→**1a** schon die obere Grenze darstellt. Als alternativer Syntheseweg wurde daher unter etwas modifizierten Reaktionsbedingungen die Sequenz **7**→**8**→**9**→**10**→**1a**⁷⁾ in Angriff genommen. Wohl-Ziegler-Bromierung von Cycloocten (**7**)^{7,8)}, nukleophile Substitution^{7,9)} und Simmons-Smith-Reaktion⁷⁾ lieferten Bicyclo[6.1.0]nonan-2-ol (**10**), das nahezu vollständig als racemisches Gemisch in der angegebenen Konfiguration und seines Enantiomeren mit *anti*-ständiger OH-Gruppe vorliegt. Jones-Oxidation führt zum gewünschten Keton **1a**⁷⁾. Mit Semicarbazid-acetat erhält man das Semicarbazon **11**. Laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren liegt es in der *E*-Konfiguration vor, wofür man sterische Gründe verantwortlich machen kann¹⁰⁾. Bei der Ringschlußreaktion mit Seleniger Säure wird das 1,2,3-Selenadiazol **12** gebildet; daneben isoliert man eine geringe Menge des Ketons **1a**, das durch sauer katalysierte Hydrolyse von **11** entsteht.

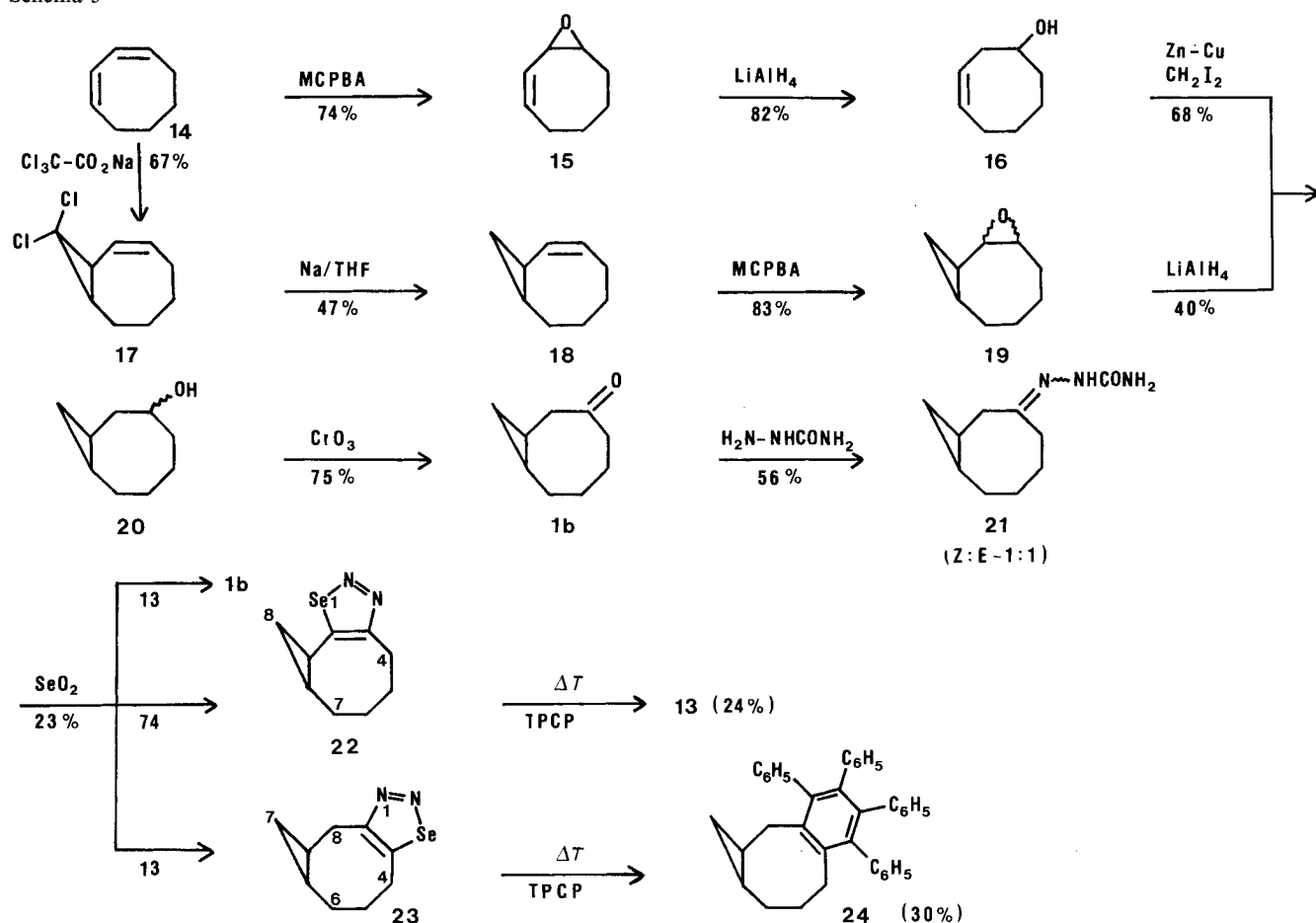
Die Thermolyse von **12** in Gegenwart von Kupferpulver führt zu *cis*-Bicyclo[6.1.0]non-2-in¹¹⁾ (**2a**). Dieses hochgespannte bicyclische Alkin ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Die im Raman-Spektrum in CDCl₃ gemessene Dreifachbindungs-Valenzschwingung liegt in einem für gespannte Dreifachbindungen typischen Bereich¹²⁾. Dasselbe gilt für die ¹³C-Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome. Es bietet sich für **2a** ein Vergleich mit Cyclooctin und 1-Cycloocten-3-in an:

	Raman/IR $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$	¹³ C-NMR $\delta(\text{C}\equiv\text{C})$
Cyclooctin (in CDCl ₃)	2206/2260 cm ⁻¹	94.4, 94.4
2a (in CDCl ₃)	2204/2220 cm ⁻¹	89.0, 98.4
1-Cycloocten-3-in (in CDCl ₃)	2180 cm ⁻¹	94.5, 114.5

Führt man die Fragmentierung von **12** in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) durch, kann mit einer Ausbeute von 40% das Abfangprodukt **13** isoliert werden.

Auch zur Herstellung von **1b** wurden zwei Reaktionswege eingeschlagen. 1,3-Cyclooctadien (**14**) läßt sich mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) zum Monoepoxid **15** oxidieren¹³⁾. Mit Lithium-tetrahydridoaluminat erfolgt eine regiospezifische Oxiranringöffnung zu 3-Cycloocten-1-ol (**16**), das durch eine Simmons-Smith-Reaktion in den Bicyclus **20** übergeführt wird. Die OH-Gruppe kann in **20** die *cis*- oder *trans*-Stellung zum Dreiring einnehmen. Aus **16** entsteht bevorzugt das *trans*-Produkt (9:1). Ausgehend von **14** läßt sich auch die umgekehrte Synthesesequenz verwirklichen: Zuerst wird durch Dichlorcarben-Addition der Bicyclus **17** aufgebaut¹⁴⁾, dann erfolgt nach Austausch von Chlor gegen Wasserstoff die Epoxidierung (**18**→**19**)¹⁵⁾ und schließlich die Öffnung des Oxiranrings durch Hydrierung (**19**→**20**). Zur Stereochemie von **19** ist zu bemerken, daß der Oxiranring bevorzugt in *cis*-Stellung zum Cyclopropanring anelliert wird (Verhältnis 3:1); *cis*- und *trans*-Form zeigen gegenüber LiAlH₄ unterschiedliche Reaktivität, so daß für **20** bei die-

Schema 3



sem Herstellungsweg ein Verhältnis *trans*:*cis* = 1:9 beobachtet wird. Die Oxidation von **20** führt unabhängig von der Stereochemie mit 75proz. Ausbeute zum bicyclischen Keton **1b**¹⁶. Über das Semicarbazon **21** mit einem *Z/E*-Verhältnis von 1:1 erhält man die Selenadiazole **22** und **23**, wobei **22** das Hauptprodukt darstellt.

Die Regioselektivität der Ringschlußreaktion mit Seleniger Säure ist unabhängig vom *Z/E*-Verhältnis im Semicarbazon¹⁷; sie wird hier durch die sterischen und elektronischen Effekte des Cyclopropanrings bestimmt. In geringem Umfang wird die Semicarbazonogruppe hydrolytisch abgespalten, wobei das Keton **1b** entsteht, das erneut in den Prozeß eingesetzt werden kann. Die Selenadiazole **22** und **23** lassen sich säulenchromatographisch trennen. Ihre thermische Fragmentierung führt zu **2a** bzw. **2b**, wie die Abfangreaktionen mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) zeigen (**22**→**13**, **23**→**24**).

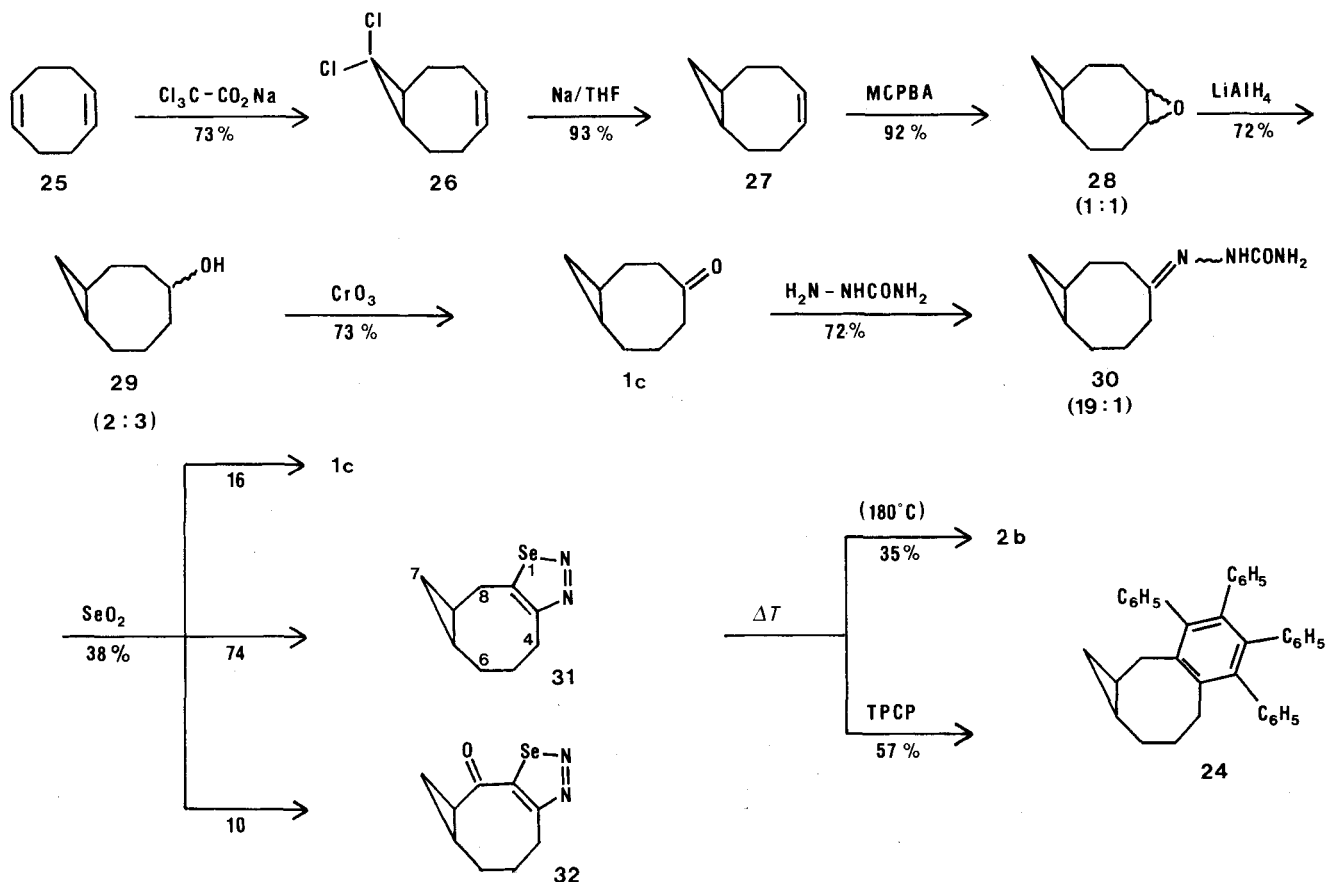
Zur Herstellung von **1c** geht man von 1,5-Cyclooctadien (**25**) aus, an das Dichlorcarben addiert wird¹⁴. In dem gebildeten Bicyclus wird Chlor durch Wasserstoff ausgetauscht (**26**→**27**)¹⁸ und die Doppelbindung mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) epoxidiert. Die *syn/anti*-Anellierung von Cyclopropan- und Oxiranring in **28** entspricht ungefähr 1:1. Mit LiAlH₄ entsteht der Alkohol **29** in einem

Stereoisomerenverhältnis von 2:3. Oxidation mit Chromtrioxid liefert das Keton **1c**¹⁶, dessen Semicarbazon **30** (Isomerenverhältnis 19:1) mit Seleniger Säure einen regiospezifischen Ringschluß zu **31** ergibt. Als Nebenprodukte isoliert man das durch Hydrolyse gebildete Keton **1c** und das oxidierte Selenadiazol **32**, das vermutlich aus **31** entsteht. Die Thermolyse führt zu Bicyclo[6.1.0]non-3-in (**2b**). In Xylol und in Gegenwart von Tetracyclon (TPCP) läßt sich in guter Ausbeute das Abfangprodukt **24** isolieren.

Das Alkin **2b** liegt in zwei Konformationen vor; bei Raumtemperatur ist die Protonenresonanz in der Nähe der Koaleszenz (vgl. Exp. Teil). Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Die geometrische Spannung drückt sich wie bei **2a** in einer relativ langwelligigen Valenzschwingung der Dreifachbindung und in einer Tieffeld-Verschiebung der acetylenischen C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum aus¹². Zum Vergleich bieten sich — wie oben — Cyclooctin und 1-Cycloocten-4-in an:

	Raman/IR ν(C≡C)	¹³ C-NMR δ(C≡C)
2b (in CDCl ₃)	2200 cm ⁻¹	95.1, 96.3
1-Cycloocten-4-in (in CDCl ₃)	2280/2220 cm ⁻¹	95.8, 96.0

Schema 4



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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr oder direkter Phase, Beckman Acculab 4, Perkin-Elmer 221 und 281 B. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: In CDCl_3 , Geräte WH90 und AM400 der Firma Bruker. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, MAT 711 und CH7 A der Firma Varian. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

cis-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-on (1a). — a) Aus Cyclooctanon (3): Die Synthesesequenz 3→7 wird nach Literaturvorschriften^{4–6}) durchgeführt. Mit Brom in Ethylenglycol erhält man aus 3 mit 82proz. Ausbeute 2-Brom-1-cyclooctanon-ethylenacetal (4). Mit Natronlauge entsteht daraus mit 80proz. Ausbeute 2-Cycloocten-1-on-ethylenacetal (5), das mit H_2SO_4 zu 92% in 2-Cycloocten-1-on (6) übergeführt werden kann. Da die Methylenübertragungsreaktion 6→1a mit Dimethylsulfoxonium-methylid nicht über die in der Literatur⁶) angegebenen 12% hinaus optimiert werden kann, wurde 5 sorgfältig chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Toluol) und vor der Acetalspaltung der Corey-Methode⁵) unterworfen. Auch dabei läßt sich jedoch keine präparative Verbesserung erreichen.

b) Aus Cycloocten (7): Die Synthesesequenz 7→1a wird nach Literaturvorschriften^{7–9}) durchgeführt. Mit *N*-Bromsuccinimid erhält man aus 7 mit 64proz. Ausbeute 3-Brom-1-cycloocten (8). Die Behandlung mit NaHCO_3 liefert 86% 2-Cycloocten-1-ol (9) und die Simmons-Smith-Reaktion 74% Bicyclo[6.1.0]cyclononan-2-ol (10). Durch CrO_3 -Oxidation erhält man zu 94% Bicyclo[6.1.0]nonan-2-on (1a). Es zeigte sich, daß die angegebene Reaktionszeit von 5 min⁷) für 10→1a viel zu kurz ist. Man sollte bei -30°C ca. 2 h rühren.

(1 α ,2 α ,8 α)-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-ol¹⁹) (10, anti-Verbindung): ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 73.8 (C-2), 38.3 (C-3), 29.7/28.1/26.4/14.3/22.4 (C-1, -4, -5, -6, -7), 15.7 (C-8) 9.4 (C-9).

cis-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-on (1a)¹⁹): Ausb. 94%, Sdp. 37–38°C/0.4 Torr (Lit.⁷): Sdp. 99–100°C/5 Torr). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 211.7 (C-2), 45.6 (C-3), 29.6/27.2/27.0/26.9/26.2 (C-1, -4, -5, -6, -7), 21.6 (C-8), 8.8 (C-9).

(1 α ,2E,8 α)-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-on-semicarbazone (11): 4.0 g (29 mmol) 1a werden zu einer heiß filtrierten Lösung von 3.2 g (29 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid und 3.6 g (44 mmol) Natriumacetat in 60 ml Ethanol gegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser bis zur leichten Trübung und nach Abkühlung im Kühlschrank fallen farblose Kristalle aus; Ausb. 3.6 g (64%), Schmp. 201°C (aus Methanol). — IR (KBr): 3450 cm^{-1} , 3125, 2900, 1665, 1560, 1490, 1150, 1065, 840, 760. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 7.9–7.6 (m, 1H, NH), 5.9–5.2 (m, 2H, NH₂), 2.72–0.68 (m, 14H, CH und CH₂). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 158.2 (CO), 153.4 (C-2), 31.8/28.7/27.3/26.1/24.0 (C-3, -4, -5, -6, -7), 22.7 (C-1), 18.3 (C-8), 7.3 (C-9). — MS (70 eV): m/z (%) = 195 (81) [M^{+}], 151 (43), 136 (50), 121 (93), 109 (53), 95 (58), 93 (68), 79 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52
Gef. C 61.78 H 8.91 N 21.46

cis-5,6,7,7a,8,8a-Hexahydro-4H-cyclopropa[3,4]cycloocta[2,1-d]-[1,2,3]selenadiazol (12): Zu einer Lösung von 1.08 g (5.54 mmol) 11 in ca. 100 ml Dioxan gibt man portionsweise verteilt über 8 h 6.0 g (54 mmol) Selendioxid. Nach viertägigem Rühren bei 40–45°C wird filtriert, das Solvens bei Raumtemp. i. Vak. entfernt und der Rückstand in 120 ml Ether aufgenommen. Die dreimal mit

je 100 ml Wasser gewaschene und anschließend mit MgSO_4 getrocknete organische Phase wird eingengt und an Kieselgel (Säule 3×60 cm) mit Toluol chromatographiert. Als erste Fraktion isoliert man 290 g (23%) **12**, als zweite Fraktion eine geringe Menge Keton **1a** (39 mg, 5%).

12: IR (CCl_4): 2900 cm^{-1} , 1505, 1450, 1370, 1305, 1265, 1030, 905, 895. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 3.17 (t, 2H, 4-H), 2.33–0.93 (m, 8H, 5-, 6-, 7-, 7a-, 8a-H), 0.60 (m, 2H, 8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 165.0 (C-8b), 159.4 (C-3a), 30.5/30.2/28.3/26.7 (C-4, -5, -6, -7), 19.4/13.2 (C-7a, -8a), 10.8 (C-8). — MS (70 eV): m/z (%) = 227 (<1) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 200 (3) $[\text{M} - \text{N}_2]^{++}$, 199 (6) $[\text{M} - \text{N}_2 - \text{H}]^+$, 185 (13), 172 (16), 119 (26), 91 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Sc}$ (227.2) Ber. C 47.58 H 5.34 N 12.33
Gef. C 47.27 H 5.19 N 12.17

cis-Bicyclo[6.1.0]non-2-in (**2a**): 454 mg (2.0 mmol) **12** werden auf ca. 5 g Elektrolytkupferpulver aufgezogen (indem man eine ätherische Lösung im Rotationsverdampfer vom Solvens befreit) und in die mehrmals mit Stickstoff gespülte Thermolyscapparatur gebracht. Bei ca. 20 Torr taucht man den Thermolyskolben in ein 180°C heißes Bad und erniedrigt den Druck auf 1 Torr, sobald die Reaktion einsetzt. Das flüchtige Thermolysat wird in einer Kühlfalle bei -196°C ausgefroren, in CDCl_3 aufgenommen und spektroskopisch untersucht. Zur Reinisolierung von **2a** entfernt man das CDCl_3 bei 0°C und 10 Torr; Ausb. 50 mg (21%), Schmp. -18°C . — IR (CDCl_3): 2935 cm^{-1} , 2220, 2204, 1450, 1435. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 2.25–1.03 (m, 10H, 1-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-H), 0.92–0.63 (m, 2H, 9-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 98.4/89.0 (C-2, -3), 36.5/31.6/22.7/22.5 (C-5, -6, -7, -8), 19.9 (C-4), 14.1/5.8 (C-1, -9). — MS (FD): m/z = 120 (M^+).

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.59 H 10.00

cis-3,4,5,6-Tetraphenyltricyclo[10.1.0.0^{2,7}]trideca-2,4,6-trien (**13**): 227 mg (1.0 mmol) **12** werden mit 430 mg (1.1 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 20 ml Xylol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Solvens im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand mit Petroether (60– 90°C)/Benzol (7:3) an neutralem Al_2O_3 (Säule 2×50 cm, Aktivitätsstufe I). Als erste Fraktion isoliert man **13**, das aus Ethanol umkristallisiert wird; Schmp. 231°C , Ausb. 190 mg (40%). — IR (KBr): 2900 cm^{-1} , 1600, 1490, 1440, 1070, 1025, 780, 765, 735, 725, 680. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 7.4–6.5 (m, 20H, Aromaten-H), 3.2–0.06 (m, 11H, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-H), –0.38 (m, 1H, 13-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 476 (100) $[\text{M}^+]$, 433 (17), 393 (22).

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}$ (476.7) Ber. C 93.23 H 6.77 Gef. C 93.07 H 6.65

cis-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-en (**15**): Herstellung nach Lit.¹³; Ausb. 74%, Sdp. $72^\circ\text{C}/12$ Torr (Lit.¹³: Sdp. 94 – $97^\circ\text{C}/41$ Torr). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 134.0 (C-2), 122.6 (C-3), 57.8/53.4 (C-1, -8), 28.8/27.2/25.5/24.9 (C-4, -5, -6, -7).

3-Cycloocten-1-ol (**16**): Herstellung nach Lit.¹³; Ausb. 82%, Sdp. 96 – $98^\circ\text{C}/12$ Torr (Lit.¹³: Sdp. 108 – $112^\circ\text{C}/20$ Torr). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 131.7 (C-4), 126.1 (C-3), 71.6 (C-1), 34.6/33.7 (C-2, -8), 28.0/25.4/21.1 (C-5, -6, -7).

cis-9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]non-2-en (**17**)¹⁴: 108.2 g (1.0 mol) 1,3-Cyclooctadien (**14**) werden mit 32.0 g (0.2 mol) Natrium-trichloracetat in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan 20 h bei 105 – 110°C Badtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man den ausgefallenen Niederschlag ab und destilliert das Solvens bei Normaldruck ab. Das überschüssige **14** wird bei 70 Torr entfernt und der Rückstand bei 15 Torr destilliert; Sdp. $108^\circ\text{C}/15$ Torr, Ausb. 25.59 g (67%). — IR (rein): 3000 cm^{-1} , 2910, 2850, 1645, 1445, 1415, 1215, 1170, 1080, 830, 740, 670. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.82 (m, 1H, 3-H), 5.38 (dd, 1H, 2-H), 2.27 (m, 2H), 1.97 (m, 2H), 1.85

(m, 1H), 1.68 (m, 3H), 1.39 (m, 1H), 1.19 (m, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 136.6 (C-2), 120.3 (C-3), 64.4 (C-9), 35.2/31.2/29.6/29.4/25.3/23.9 (C-1, -4, -5, -6, -7, -8). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 (13) $[\text{M}^+]$, Cl_2 -Muster, 155 (36) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, Cl -Muster, 122 (31), 119 (65), 91 (100), 81 (84), 79 (99), 77 (90).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (191.1) Ber. C 56.56 H 6.33 Cl 37.11
Gef. C 56.35 H 6.34 Cl 37.31

cis-Bicyclo[6.1.0]non-2-en (**18**): 17.0 g (0.74 mol) Natrium werden in 50 ml wasserfreiem THF unter Rückfluß erhitzt. Dazu tropft man langsam unter Rühren 56 ml *tert*-Butylalkohol und gibt 17.0 g (88 mmol) **17** in 60 ml *tert*-Butylalkohol zu. Nach 16 h wird abgekühlt, durch Glaswatte filtriert, mit Ether gründlich nachgespült und das Filtrat mit Eis versetzt, bis zwei klare Phasen entstehen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit der äquivalenten Menge Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man zweimal mit je 100 ml Wasser und dreimal mit je 100 ml ges. Kochsalz-Lösung und trocknet mit MgSO_4 . Der Ether wird über eine 150 cm lange Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand an einer 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert; Sdp. $80^\circ\text{C}/60$ Torr, Ausb. 4.62 g (43%). — IR (rein): 3060 cm^{-1} , 2990, 2920, 2850, 1645, 1445, 1110, 1025, 845, 835, 760, 670. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.63 (m, 1H, 3-H), 5.38 (d, 1H, 2-H), 2.39 (m, 1H), 1.90 (m, 3H), 1.60 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 0.86 (m, 2H, 1-, 8-H), 0.65 (dt, 1H, 9-H), –0.21 (m, 1H, 9-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 134.5 (C-2), 126.7 (C-3), 31.3/29.6/28.1/25.9/19.2/14.6/10.5 (C-1, -4, -5, -6, -7, -8, -9). — MS (70 eV): m/z (%) = 122 (7) $[\text{M}^+]$, 93 (20), 80 (29), 79 (58), 67 (29), 59 (56), 53 (39), 51 (22), 41 (100).

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.46 H 11.54 Gef. C 88.35 H 11.65

(1 α ,2 α ,3 α ,8 α)- und (1 α ,2 β ,3 β ,8 α)-3-Oxatricyclo[7.1.0.0^{2,4}]decan (**19**)¹⁵ als Isomerengemisch: Zu 20.53 g (168 mmol) **18** in 300 ml mit CaCl_2 getrocknetem Dichlormethan tropft man unter Rühren und Eiskühlung 32.3 g (169 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure gelöst in 350 ml CH_2Cl_2 . Nach 7 h bei Raumtemp. saugt man die ausgefallene *m*-Chlorperbenzoesäure ab, wäscht sie gründlich mit Dichlormethan und schüttelt die Lösung zweimal mit je 100 ml 5proz. Natronlauge, zweimal mit je 100 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit ca. 100 ml ges. NaCl -Lösung aus. Bei Raumtemp. wird aus der getrockneten (MgSO_4) organischen Phase das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt und anschließend das Rohprodukt i. Vak. destilliert; Sdp. 93 – $95^\circ\text{C}/15$ Torr, Ausb. 19.27 g (83%). — IR (rein): 3050 cm^{-1} , 2980, 2910, 2840, 1445, 1010, 855, 840, 730. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): *syn*-(1 α ,2 α ,3 α ,8 α)-Komponente: δ = 2.78 (m, 1H), 2.18 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.4 (m, 1H), 1.22 (m, 4H), 0.85 (m, 1H), 0.71 (m, 1H), 0.54 (m, 1H, 9-H), –0.02 (m, 1H, 9-H); *anti*-(1 α ,2 β ,3 β ,8 α)-Komponente: δ = 2.76 (m, 1H), 1.94 (m, 4H), 1.69 (m, 1H), 1.53 (m, 3H), 1.10 (m, 1H), 0.81 (m, 2H), 0.66 (m, 1H), –0.13 (m, 1H, 9-H). Das *syn*/*anti*-[(1 α ,2 α ,3 α ,8 α)/(1 α ,2 β ,3 β ,8 α)]-Verhältnis beträgt nach Integration 3:1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): *syn*-(1 α ,2 α ,3 α ,8 α)-Komponente: δ = 57.7/55.4 (C-2, -3), 29.6/29.1/28.4/23.6/18.3/13.7/11.3 (C-1, -4, -5, -6, -7, -8, -9); *anti*-(1 α ,2 β ,3 β ,8 α)-Komponente: δ = 56.7/55.5 (C-2, -3) 32.6/29.0/26.5/26.2/25.5/25.0/18.9 (C-1, -4, -5, -6, -7, -8, -9). — MS (70 eV): m/z (%) = 138 (1) $[\text{M}^+]$, 73 (21), 71 (56), 70 (38), 36 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 O 11.57
Gef. C 78.43 H 10.18 O 11.39

(1 α ,3 α ,8 α)- und (1 α ,3 β ,8 α)-Bicyclo[6.1.0]nonan-3-ol (**20**) als Isomerengemisch. — a) Herstellung aus **16**: 43.2 g (154 mmol) CH_2I_2 , 0.11 g I_2 und 13 g Zn-Cu-Katalysator werden in 125 ml wasserfreiem Ether 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach entfernt man das Heizbad und tropft 3.4 g (27 mmol) **16** so zu, daß die Reaktionsmischung gelinde siedet und erhitzt dann weitere 24 h unter Rück-

fluß. Die erkaltete Reaktionsmischung wird filtriert und der Rückstand gründlich mit Ether gewaschen. Die etherische Lösung schüttelt man dreimal mit je 25 ml 5proz. HCl, dreimal mit je 25 ml verd. NaHCO₃-Lösung und dreimal mit je 25 ml ges. NaCl-Lösung aus. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden dreimal mit je 25 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen mit MgSO₄ getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel und reinigt das Rohprodukt entweder durch Vakuumdestillation oder durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (3 × 100 cm) mit Toluol/Essigester (9:1); Sdp. 93–96°C/14 Torr, Ausb. 2.57 g (68%), Isomerenverhältnis *syn/anti* = (1 α ,3 α ,8 α)/(1 α ,3 β ,8 α) = 1:9 (laut ¹H-NMR).

b) *Herstellung aus 19*: 2.5 g (18 mmol) **19** werden langsam unter Rühren zu einer eiskühlten Suspension von 0.5 g (13 mmol) LiAlH₄ in 35 ml wasserfreiem Ether getropft. Anschließend rührt man 24 h bei 35°C. Zur Vernichtung des überschüssigen LiAlH₄ tropft man zu der gekühlten Reaktionslösung ca. 3 ml H₂O, trocknet mit MgSO₄, saugt die anorganischen Salze ab und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt wird wie unter a) beschrieben gereinigt; Ausb. 1.0 g (40%), Isomerenverhältnis *syn/anti* = (1 α ,3 α ,8 α)/(1 α ,3 β ,8 α) = 9:1, Sdp. 93–96°C/14 Torr. — IR (rein): 3360 cm⁻¹, 3050, 2950, 2920, 2860, 1460, 1110, 1045, 960, 850. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz); *syn*-(1 α ,3 α ,8 α)-Verbindung: δ = 3.83 (m, 1H, 3-H), 2.03 (m, 1H), 1.77 (m, 3H), 1.59 (m, 2H), 1.46 (m, 1H), 1.30 (m, 1H), 1.17 (m, 1H), 0.94 (m, 2H), 0.81 (m, 1H), 0.67 (m, 1H), 0.57 (m, 1H, 9-H), -0.26 (q, 1H, 9-H); *anti*-(1 α ,3 β ,8 α)-Verbindung: δ = 3.77 (m, 1H, 3-H), 2.12 (dt, 1H), 1.95 (m, 1H), 1.76 (m, 2H), 1.51 (m, 4H), 1.34 (m, 1H), 1.02 (dt, 1H), 0.88 (m, 1H), 0.59 (m, 3H, 1-, 8-, 9-H), -0.22 (q, 1H, 9-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz); *syn*-(1 α ,3 α ,8 α)-Verbindung: δ = 71.4 (C-3), 34.6/33.3 (C-2, -4), 29.9/28.9/22.4/18.9/15.8 (C-1, -5, -6, -7, -8) 9.3 (C-9); *anti*-(1 α ,3 β ,8 α)-Verbindung: δ = 72.8 (C-3), 36.0/35.8 (C-2, -4), 29.5/27.2/20.6/15.3/12.9 (C-1, -5, -6, -7, -8), 9.9 (C-9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 140 (7) [M⁺], 122 (6) [M - H₂O]⁺, 93 (35), 83 (38), 81 (97), 67 (74), 57 (100).

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.15 H 11.43 O 11.42
Gef. C 77.03 H 11.59 O 11.38

cis-Bicyclo[6.1.0]nonan-3-on (1b): Herstellung aus **20** analog zu **29**→**1c** (Lit.¹⁶), Sdp. 96°C/15 Torr; Ausbeute 75%. — IR (rein) 3050 cm⁻¹, 2990, 2920, 2850, 1690, 1450, 1430. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.70 (m, 2H, 4-H), 2.36 (dd, 1H, 2-H), 2.21 (m, 1H), 2.12 (dd, 1H, 2-H), 1.97 (m, 1H), 1.86 (m, 1H), 1.51 (m, 3H), 0.94 (m, 1H), 0.84 (m, 1H), 0.75 (td, 1H, 9-H), -0.06 (q, 1H, 9-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 215.1 (C-3), 42.5/41.7 (C-2, -4), 29.7/28.7/24.3 (C-5, -6, -7), 15.7/13.3/11.5 (C-1, -8, -9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 138 (16) [M⁺], 110 (8) [M - CO]⁺, 95 (31), 94 (43), 81 (48), 79 (42), 67 (71), 55 (59), 54 (63), 41 (100).

C₉H₁₄O (138.3) Ber. C 78.21 H 10.21 O 11.58
Gef. C 78.38 H 10.08 O 11.54

(1 α ,3E,8 α)- und (1 α ,3Z,8 α)-Bicyclo[6.1.0]nonan-3-on-semicarbazon (**21**) als Isomerenmisch: 1.4 g (17 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden mit 1.3 g (11 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid verrieben und in 25 ml Ethanol kurz zum Sieden erhitzt. Man gibt die heiß filtrierte Lösung zu 1.5 g (11 mmol) **1b** und erhitzt 45 min unter Rückfluß. Danach läßt man das Semicarbazon 2–3 d im Kühlschrank kristallisieren; Ausb. 1.2 g (56%), Schmp. 197–198°C (farblose Kristalle aus Methanol). — IR (KBr): 3420 cm⁻¹, 3310, 3180, 3060, 2990, 2920, 2850, 1670, 1640, 1550, 1460, 1110, 1085, 1070, 855, 760. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.06 (s, 1H, N-H), 8.00 (s, 1H, N-H), 5.29 (br. s, 2H, NH₂), 5.03 (br. s, 2H, NH₂), 2.87 (dd, 1H), 2.71 (dd, 1H), 2.53 (dd, 1H), 2.27 (m, 3H), 2.13 (m, 2H), 1.93 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.54 (m, 7H), 0.97 (m, 1H), 0.84 (m, 3H), 0.69 (m, 3H), -0.09 (dq, 2H, 9-H). Das E/Z-Isomeren-

verhältnis beträgt ca. 1:1. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 157.8/157.7/156.5/155.8 (C-3, -10), 36.4/36.0/29.3/29.3/27.9/27.7/27.5/27.2/26.7/23.9 (C-2, -4, -5, -6, -7), 15.7/15.2/15.1/12.8/11.0/10.4 (C-1, -8, -9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 195 (13) [M⁺], 121 (100), 93 (19), 79 (32).

C₁₀H₁₇N₃O (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52 O 8.19
Gef. C 61.36 H 8.83 N 21.63 O 8.18

Umsetzung von 21 mit Selen dioxide: 1.25 g (6.5 mmol) Semicarbazon **21** werden unter Lichtausschluß in 110 ml Dioxan suspendiert. Dazu gibt man portionsweise im Abstand von ca. 15 min insgesamt 2.75 g (25 mmol) festes SeO₂ und läßt 24 h bei Raumtemp. rühren. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Etherphase mehrmals mit Wasser (3 × 30 ml) gewaschen. Man trocknet mit MgSO₄ und entfernt den Ether im Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird unter Lichtausschluß mit Toluol/Essigester (9:1) an Kieselgel (Säule 80 × 3 cm) chromatographiert. Als erste Fraktion eluiert man das Selenadiazol **22** (0.25 g, 17%) und als zweite Fraktion das Isomer **23** (44 mg, 3%). Beide Verbindungen sind gelbe, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeiten. Das Keton **1b** erhält man als dritte Fraktion (27 mg, 3%).

cis-5,6,7,7a,8,8a-Hexahydro-4H-cyclopropa[3,4]cycloocta[1,2-d]-1,2,3-selenadiazol (22): IR (rein): 3060 cm⁻¹, 2990, 2920, 2850, 1505, 1445, 1300, 1035, 935, 870, 765. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.46 (dd, 1H, 4-H), 3.11 (dd, 1H, 4-H), 2.18 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 1.94 (m, 1H), 1.85 (m, 1H), 1.65 (m, 2H), 1.24 (m, 2H), 0.61 (m, 1H, 8-H), 0.31 (q, 1H, 8-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 163.2/160.4 (C-3a, -8b), 30.7/28.4/27.9/27.8/21.3/15.3/12.4 (C-4, -5, -6, -7, -7a, -8, -8a). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 228 (<1) [M⁺], 200 (5) [M - N₂]⁺, Selenmuster 159 (15), 119 (34), 91 (100), 79 (32), 78 (45).

C₉H₁₂N₂Se (227.2) Ber. C 47.58 H 5.34 N 12.33 Se 34.75
Gef. C 47.50 H 5.26 N 12.43 Se 34.81

cis-5,6,6a,7,7a,8-Hexahydro-4H-cyclopropa[4,5]cycloocta[2,1-d][1,2,3]selenadiazol (23): ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.96 (dd, 1H), 3.55 (qd, 1H), 2.75 (q, 1H), 1.77 (m, 2H), 1.56 (m, 2H), 1.08 (m, 2H), 0.81 (m, 1H), 0.71 (m, 1H, 7-H), 0.14 (q, 1H, 7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 161.0/159.9 (C-3a, -8a), 30.5/29.6/29.0/28.2 (C-4, -5, -6, -8), 17.6/15.3/13.0 (C-6a, -7, -7a).

Thermische Fragmentierung der Selenadiazole 22 und 23 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon: Die Umsetzungen werden analog zu **12**→**13** durchgeführt. Aus **22** erhält man 24% **13**, und aus **23** erhält man 30% **24**.

cis-4,5,6,7-Tetraphenyltricyclo[10.1.0.0^{3,8}]trideca-3,5,7-trien (24): Schmp. 252°C (farblose Kristalle aus Ethanol). — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 2990, 2960, 2920, 2860, 1605, 1490, 1470, 1435, 1405, 1070, 1025, 750, 695. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.26 (m, 5H), 6.99 (m, 5H), 6.75 (m, 10H), 3.09 (dd, 1H), 2.74 (dd, 1H), 2.31 (br. s, 2H), 2.15 (br. s, 1H), 1.79 (br. s, 1H), 1.52 (m, 1H), 1.10 (q, 1H), 0.77 (br. s, 2H), 0.53 (m, 1H, 13-H), -0.08 (q, 1H, 13-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 141.9/141.5/141.4/141.2/141.1/140.4/140.3/139.6/139.1/139.0 (quartäre Aromaten-C), 131.5/131.5/131.3/131.2/130.8/130.8/130.8/130.5/127.3/127.3/127.2/127.1/126.4/126.4/126.4/126.4/125.9/125.8/124.9/124.9 (Aromaten-CH), 33.6/31.6/30.9/30.9 (C-2, -9, -10, -11), 20.7/16.3 (C-1, -12), 13.3 (C-13). Infolge der sterischen Behinderung der Rotation tritt in den Phenylresten keine chemische Äquivalenz auf. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 476 (100) [M⁺], 435 (40), 393 (23), 91 (11).

C₃₇H₃₂ (476.7) Ber. C 93.24 H 6.76 Gef. C 93.51 H 6.48

cis-9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]non-4-en (26): Herstellung nach Lit.^{14,17}; Ausb. 73%¹⁹.

cis-Bicyclo[6.1.0]non-4-en (**27**): Herstellung nach Lit.¹⁷; Ausb. 93%¹⁹.

(1 α ,4 α ,6 α ,9 α)- und (1 α ,4 β ,6 β ,9 α)-5-Oxatricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decan (**28**) als Isomerengemisch: Zu einer Lösung von 18.0 g (0.15 mol) **27** in 200 ml mit CaCl₂ getrocknetem Dichlormethan tropft man unter Rühren und Eiskühlung 33.0 g (0.153 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure gelöst in ca. 400 ml CH₂Cl₂. Anschließend rührt man 3 h bei Raumtemp., saugt dann die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure ab und schüttelt das Filtrat mehrmals mit je 100 ml 5proz. NaOH-Lösung und ges. NaHCO₃-Lösung aus. Die organische Phase wird so lange mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, bis letztere neutral bleibt. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ entfernt man das Lösungsmittel. Das Rohprodukt, eine farblose Flüssigkeit, ist rein genug für die weitere Umsetzung; Ausb. 19.0 g (92%). — IR (rein): 3040 cm⁻¹, 2970, 2910, 2840, 1455, 1010, 900, 875, 845, 770, 720. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.93 (m, 2H, 4-, 6-H), 2.79 (m, 2H, 4-, 6-H), 2.15 (m, 2H), 2.01 (t, 2H), 1.84 (m, 6H), 1.05 (m, 4H), 0.69 (m, 4H), 0.52 (m, 3H), 0.40 (m, 1H), -0.23 (q, 1H, 10-H), -0.40 (q, 1H, 10-H). Das Isomerenverhältnis beträgt ungefähr 1:1. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 56.6/56.4 (C-4), 27.6/26.4 (C-3), 23.8/22.0 (C-2), 17.6/14.7 (C-1), 13.0/10.3 (C-10). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 139 (100) [M + H]⁺, 111 (49), 81 (11), 75 (39).

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 O 11.58
Gef. C 78.03 H 10.05 O 11.52

(1 α ,4 α ,8 α)- und (1 α ,4 β ,8 α)-Bicyclo[6.1.0]nonan-4-ol (**29**) als Isomerengemisch: 2.5 g (18 mmol) **28** werden unter Rühren langsam zu einer eiskalten Suspension von 0.5 g (13 mmol) LiAlH₄ in 35 ml wasserfreiem Ether getropft. Die Reaktionslösung wird ca. 12 h gerührt. Zur Vernichtung des überschüssigen LiAlH₄ tropft man langsam unter Eiskühlung ca. 3 ml H₂O zu, trocknet mit MgSO₄ und saugt die anorganischen Salze ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt i. Hochvak. destilliert; farbloses Öl, Sdp. 53–55°C/0.2 Torr, Ausb. 1.82 g (72%). — IR (rein): 3330 cm⁻¹, 3050, 2980, 2900, 2840, 1455, 1435, 1340, 1280, 1210, 1145, 1105, 1070, 1040, 1020, 940. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.02 (m, 1H, 4-H, Überschlußkomponente), 3.41 (m, 1H, 4-H, Unterschlußkomponente), 2.06–0.53 (überlagerte m, 14H pro Isomer), -0.29 (m, 1H, 9-H, Überschlußkomponente), -0.36 (m, 1H, 9-H, Unterschlußkomponente). Das Isomerenverhältnis wurde aus den 9-H und 4-H-Absorptionen zu 3:2 berechnet. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): Überschlußkomponente: δ = 73.1 (C-4), 38.5/38.0 (C-3, -5), 29.8/28.4/23.2 (C-2, -6, -7), 15.8/14.8 (C-1, -8), 10.7 (C-9); Unterschlußkomponente: δ = 73.8 (C-4), 39.9/36.5 (C-3, -5), 26.6/25.4/24.8 (C-2, -6, -7), 15.2/14.0 (C-1, -8), 9.4 (C-9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 140 (6) [M⁺], 122 (5) [M – H₂O]⁺, 111 (33), 97 (46), 81 (60), 67 (76), 55 (84), 41 (100).

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.15 H 11.43 O 11.42
Gef. C 77.33 H 11.08 O 11.59

cis-Bicyclo[6.1.0]nonan-4-on (**1c**): Herstellung nach Lit.¹⁶; Ausb. 73% (Lit.¹⁶: Ausb. 94%), Sdp. 64–66°C/1 Torr (Lit.¹⁶: Sdp. 55°C/0.5 Torr). — IR (rein): 3050 cm⁻¹, 2980, 2920, 2850, 1695, 1455, 1440, 1340, 1170, 1120, 1060, 1010, 990, 880. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.46 (dt, 1H), 2.33 (m, 3H), 2.07 (m, 2H), 1.81 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 1.40 (m, 1H), 0.82 (m, 1H), 0.75 (m, 1H), 0.56 (m, 2H), -0.18 (q, 1H, 9-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 216.6 (C-4), 45.8/40.4 (C-3, -5), 29.0/28.5/23.6 (C-2, -6, -7), 15.9/16.2 (C-1, -8), 10.7 (C-9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 138 (45) [M⁺], 97 (89), 81 (38), 79 (54), 67 (100).

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 O 11.58
Gef. C 78.06 H 10.20 O 11.74

(1 α ,4Z,8 α)- und (1 α ,4E,8 α)-Bicyclo[6.1.0]nonan-4-on-semicarbazon (**30**) als Isomerengemisch: Herstellung aus **1c** analog **1b** → **21**;

Ausb. 72%, Schmp. 164–165°C, farblose Kristalle aus Ethanol. — IR (KBr): 3460 cm⁻¹, 3420, 3170, 3050, 2980, 2910, 2850, 1660, 1640, 1570, 1460, 1430, 1340, 1130, 1080, 615. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.60 (br. s, 1H, NH), 5.06 (br. s, 1H, NH₂), 4.80 (br. s, 1H, NH₂), 2.53 (m, 1H), 2.36 (m, 1H), 2.27 (m, 1H), 2.09 (m, 2H), 1.82 (m, 1H), 1.65 (m, 3H), 1.13 (m, 1H), 0.80 (q, 1H), 0.68 (m, 1H), 0.59 (m, 1H), -0.20 (q, 1H, 9-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 157.4 (C-4), 155.7 (C-10), 39.1/28.7/28.2 (C-3, -5, -6), 26.0/24.9 (C-2, -7), 15.8/15.5 (C-1, -8), 10.3 (C-9). Im ¹³C-NMR ist ein zweites Isomer im ungefähren Verhältnis 19:1 erkennbar; Unterschlußkomponente: δ = 35.3/30.2/29.7/27.9/24.5/16.0/15.5/10.2. Die Signale der beiden quartären C-Atome sind nicht sichtbar. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 195 (38) [M⁺], 151 (18), 136 (18), 123 (13), 111 (11), 97 (22), 79 (56), 67 (56), 55 (40), 53 (39), 41 (100).

C₁₀H₁₇N₃O (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52 O 8.19
Gef. C 61.28 H 8.89 N 21.33 O 8.50

Umsetzung von **30** mit Selendioxyd: 2.5 g (13 mmol) **30** werden unter Lichtausschluß in 110 ml Dioxan suspendiert. Dazu gibt man portionsweise im Abstand von ca. 15 min insgesamt 5.5 g (50 mmol) festes SeO₂. Die Reaktion setzt nach einiger Verzögerung ein. Man läßt das Gemisch 30 h bei Raumtemp. rühren. Dann entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in Ether auf und filtriert von elementarem Selen ab. Die etherische Lösung wird mehrmals mit H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt wird unter Lichtausschluß mit Toluol/Essigester (9:1) an Kieselgel (Säule 80 × 3 cm) chromatographiert. Als erste Fraktion wird das Selendiazol **31** eluiert, danach das Selendiazol **32** und zum Schluß etwas Keton **1c** (109 mg, 6%).

cis-5,6,6a,7,7a,8-Hexahydro-4H-cyclopropa[4.5]cycloocta[1,2-d]-1,2,3-selendiazol (**31**): Schmp. 76–80°C (Zers.), Ausb. 830 mg (28%). — IR (KBr): 3050 cm⁻¹, 2980, 2910, 2840, 1485, 1450, 1385, 1305, 1290, 1280, 1250, 850, 690. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.79 (dq, 1H, 4-H, ²J = 15.0 Hz, ³J = 6.0 Hz und 2.5 Hz), 3.70 (dd, 1H, 8-H, ²J = 15.0 Hz, ³J = 5.0 Hz), 2.83 (dd, 1H, 4-H, ²J = 15.0 Hz, ³J = 9.8 Hz), 2.38 (m, 2H, 6-, 8-H), 2.06 (m, 1H, 5-H, ²J = 10.0 Hz), 1.69 (m, 1H, 5-H, ²J = 10.0 Hz), 1.06 (m, 2H, 6-, 7a-H), 0.77 (m, 2H, 6a-, 7-H), 0.17 (q, 1H, 7-H, ²J = 5.3 Hz, ³J = 5.6 Hz). Die Zuordnung erfolgte durch homonukleare Doppelresonanzexperimente. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 162.0/160.7 (C-3a, -8a), 30.8/29.8/28.7/27.3 (C-4, -5, -6, -8), 19.7/15.7 (C-6a, -7a), 13.0 (C-7). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 228 (<1) [M⁺], 200 (8) [M – N₂]⁺, Selenmuster, 119 (51), 91 (100), 79 (40).

C₉H₁₂N₂Se (227.2) Ber. C 47.58 H 5.34 N 12.33 Se 34.75
Gef. C 47.60 H 5.42 N 12.28 Se 34.70

cis-4,5,6,6a,7,7a-Hexahydro-8H-cyclopropa[4.5]cycloocta[1,2-d]-1,2,3-selendiazol-8-on (**32**): Ausb. 126 mg (4%); grünelbe Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung destillierbar. — IR (rein): 3060 cm⁻¹, 2990, 2930, 2860, 1645, 1500, 1460, 1360, 1300, 1280, 890, 765, 735. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.94 (dt, 1H, 4-H, ²J = 12.5 Hz, ³J = ³J = 5.0 Hz), 3.63 (dt, 1H, 4-H, ²J = 12.5 Hz, ³J = 12.5 Hz, ³J = 5.0 Hz), 2.25 (m, 1H, 6-H, ²J = 14.0 Hz), 2.15 (m, 1H, 7a-H, ³J = 9.0 Hz, ³J = 9.0 Hz, ³J = 5.0 Hz), 1.99 (m, 1H, 5-H), 1.79 (m, 1H, 5-H), 1.18 (m, 2H, 6a-, 7-H), 0.68 (m, 2H, 6-, 7-H). Die Zuordnung erfolgte durch homonukleare Doppelresonanzexperimente. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 194.5 (C-8), 159.5/158.4 (C-3a,8a), 26.7/25.8/25.5/24.5 (C-4,5,6,7a), 16.8 (C-6a), 9.8 (C-7). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 241 (<1) [M – H]⁺, 214 (<1), 138 (69), 97 (100), 91 (38), 79 (61).

C₉H₁₀N₂OSe (241.2) Ber. C 45.58 H 4.25 N 11.81
Gef. C 45.46 H 4.31 N 11.83

cis-Bicyclo[6.1.0]non-3-in (2b): 340 mg (1.5 mmol) Selenadiazol **31** werden gut mit 2.5 g Elektrolytkupfer vermischt und in die mehrmals mit Stickstoff gespülte Thermolyseapparatur gebracht. Bei ca. 10 Torr und 180°C Badtemp. taucht man den Reaktionskolben ein und erniedrigt den Druck auf 1 Torr, sobald die Reaktion einsetzt. Das flüchtige Thermolysat wird in einer Kühlfalle bei -196°C ausgefroren, in CDCl₃ aufgenommen und spektroskopisch untersucht. Zur Isolierung von **2b** entfernt man das CDCl₃ bei 0°C und 10 Torr; Ausbeute 63 mg (35%), Schmp. -20°C, farbloses, intensiv riechendes Öl. — IR (CDCl₃): 3060 cm⁻¹, 2950, 2930, 2860, 2200, 1450, 1130, 1040, 840. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, Raumtemp.): δ = 2.57 (m, 1H), 2.33 (br. d, 1H), 2.19 (m, 2H), 2.07 (m, 2H), 1.87 (m, 1H), 1.34 (br. s, 1H), 1.30 (br. s, 1H), 0.74 (br. d, 2H), 0.34 (br. s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, Raumtemp.): δ = 96.3/95.1 (C-3, -4), 31.6 (C-6), 27.3 (C-7), 21.0/19.7 (C-2, -5), 20.3/18.5 (C-1, -8), 11.9 (C-9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 119 (4) [M - H]⁺, 105 (5), 93 (31), 91 (100), 79 (40), 77 (35).

C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.74 H 10.26

Die Thermolyse von **31** in Gegenwart von 1-Phenylcyclopentadienon wird analog **23** → **24** ausgeführt. Der Anteil an **24** aus **31** beträgt 57%.

CAS-Registry-Nummern

1a: 16793-31-0 / **1b**: 22562-44-3 / **1c**: 22562-46-5 / **2a**: 110852-79-4 / **2b**: 110852-88-5 / **3**: 502-49-8 / **4**: 73274-50-7 / **5**: 1728-26-3 / **6**: 1728-25-2 / **7**: 931-88-4 / **8**: 7422-06-2 / **9**: 3212-75-7 / **10**: 29783-12-8 / **11**: 110902-75-5 / **12**: 110852-78-3 / **13**: 110874-19-6 / **14**: 1700-10-3 / **15**: 6690-12-6 / **16**: 4114-99-2 / **17**: 110852-80-7 / **18**: 42295-11-4 / **19** (1α,2α,3α,8α): 110902-76-6 / **19** (1α,2β,3β,8α): 110902-83-5 / **20** (1α,3α,8α): 110902-77-7 / **20** (1α,3β,8α): 110902-

78-8 / **21** (1α,3Z,8α): 110852-81-8 / **21** (1α,3E,8α): 110902-79-9 / **22**: 110852-82-9 / **23**: 110852-83-0 / **24**: 110852-84-1 / **25**: 111-78-4 / **26**: 58617-36-0 / **27**: 38382-84-2 / **28** (1α,4α,6α,9α): 62211-31-8 / **28** (1α,4β,6β,9α): 62211-30-7 / **29** (1α,4α,8α): 110902-80-2 / **29** (1α,4β,8α): 110902-81-3 / **30** (1α,4Z,8α): 110852-85-2 / **30** (1α,4E,8α): 110902-82-4 / **31**: 110852-86-3 / **32**: 110852-87-4

- ¹⁾ K. B. Wiberg, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 59.
- ²⁾ Vgl. H. Meier, N. Hanold, T. Molz, H. J. Bissinger, H. Kolshorn, J. Zountsas, *Tetrahedron* **42** (1986) 1711, und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ Die Lage des Gleichgewichts auf der Semicarbazonstufe spielt dabei keine Rolle; vgl. O. Zimmer, H. Meier, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2938.
- ⁴⁾ E. W. Garbisch, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2109.
- ⁵⁾ E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1353.
- ⁶⁾ C. H. De Puy, J. L. Marshall, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 3326.
- ⁷⁾ C. D. Poulter, E. C. Friedrich, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4274.
- ⁸⁾ A. C. Cope, L. L. Estes, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 1128.
- ⁹⁾ N. Heap, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. B*, **1966** 164.
- ¹⁰⁾ Von dem Z-Isomeren sind allenfalls Spuren zu erkennen.
- ¹¹⁾ H. Meier, C. Schulz-Popitz, H. Petersen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 286; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 270.
- ¹²⁾ Vgl. H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2398.
- ¹³⁾ J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins, J. P. Arrington, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 423.
- ¹⁴⁾ Vgl. G. J. Fray, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4284.
- ¹⁵⁾ Vgl. M. R. Detty, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 834.
- ¹⁶⁾ Vgl. J. L. Gras, M. Bertrant, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 2024.
- ¹⁷⁾ Vgl. N. Hanold, H. Meier, *Chem. Ber.* **118** (1985) 198.
- ¹⁸⁾ Auf eine weitere Charakterisierung wurde verzichtet.
- ¹⁹⁾ Identifizierung durch Spektrenvergleich mit authentischem Präparat.

[122/87]