6-Acetoxy-9-selenabicyclo[3.3.1]-non-2-en: Unerwartetes Produkt der versuchten Se(IV)-Oxidation von 1,5-Cyclooctadien

6-Acetoxy-9-selenabicyclo[3.3.1]-non-2-en: An Unexpected Product of the Se(IV)-Oxidation of 1,5-Cyclooctadien

Eckehard V. Dehmlow* und Thomas Stiehm

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, 4800 Bielefeld 1

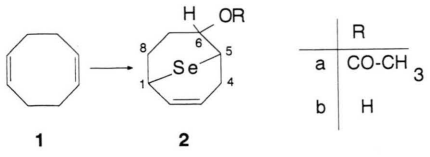
Z. Naturforsch. **44b,** 1605–1606 (1989); eingegangen am 28. Juni 1989

Oxidation, Selenium Dioxide/Acetic Anhydride, 1,5-Cyclooctadiene, COSY-Spectrum

Oxidation of 1,5-cyclooctadiene by SeO_2/acetic anhydride (or SeO_2/dioxane) yields the title compound **2a** (or **2b,** respectively). The type of reaction is not totally without precedent although the detailed mechanism is still unknown.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung waren wir an der Funktionalisierung von 1,5-Cyclooctadien (**1**) in den 3- und 7-Stellungen interessiert. Die literaturbekannte NBS-Bromierung [1] von **1** mit anschließender Silberacetat-Behandlung [2] führt zu einem komplexen Stoffgemisch, dessen Auftrennung präparativ unergiebig ist.

Auf der Suche nach anderen Möglichkeiten setzten wir **1** mit Selendioxid in Acetanhydrid/Wasser um. Die entstandene Verbindung $C_{10}H_{14}O_2Se$ (64% Ausbeute) enthält eine Acetoxygruppe und nur noch eine Doppelbindung. Von den möglichen Isomeren scheiden auf Grund des H,H-COSY-Spektrums alle bis auf 6-Acetoxy-9-selenabicyclo[3.3.1]-non-2-en (**2a**) aus: der eine HC–Se-Brückenkopf (C(1)) hat die Doppelbindung und eine CH_2-Gruppe (C(8)) als Nachbarn, und der andere (C(5)) steht in der Mitte zwischen einer weiteren CH_2-Gruppe (C(4)) und dem CH–OAc-Element (C(6)). Letzteres hat außerdem die dritte CH_2-Gruppe (C(7)) neben sich. (C(7)) muß auf Grund der H–H-Kupplungen mit C(8) verbunden sein. Bei Reaktion von **1** mit Selendioxid in Dioxan/Wasser entsteht der entsprechende Alkohol **2b,** der zu **2a** acetyliert werden kann. Die oxidative Entfernung des Selens aus **2a**/**2b** oder die Wasserabspaltung aus **2b** konnten bisher nicht gezielt durchgeführt werden.



1 **2**

Für die Bildung von **2** gibt es gewisse Analogien in der Literatur. Bekannt ist die Addition von Se_2Cl_2 an **1,** die unter Abspaltung von Selen zu 2,6-Dichlor-9-selenabicyclo[3.3.1]nonan führt [3]. Selenhaltige Produkte der Strukturen

$$AcOCH_2-CH_2-Se-CH_2-CH_2-OAc \text{ und}$$
$$AcOCH_2-CH_2-Se-Se-CH_2-CH_2-OAc$$

wurden auch bei der Behandlung von Ethen mit SeO_2/Essigsäure erhalten [4]. Wie in unserem Falle hätte man hier eigentlich ein Selenoxid erwartet. Der Redoxprozeß, der zum Selenid führt, ist in beiden Fällen unbekannt, womöglich handelt es sich um eine Disproportionierung. Cyclooctatetraen liefert mit Selendioxid keine Selenverbindungen, sondern ein Gemisch von Phthaldialdehyd, Phenylglyoxal und Cyclooctatrienon [5].

Experimenteller Teil

6-Acetoxy-9-seleno-bicyclo[3.3.1]-non-2-en (**2a**)

a) 0,2 mol (24 ml) **1** werden in 400 ml Essigsäureanhydrid bei 0 °C mit einer Lösung aus 0,2 mol (22 g) Selendioxid in 56 ml Wasser versetzt. Diese Lösung läßt man bei 0 °C 15 h rühren. Nach dieser Zeit wird das Gemisch über Aktivkohle abgenutscht, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Bei der anschließenden Destillation am Kugelrohr erhält man ein gelbes Öl, das sich sehr schnell verfestigt. Umkristallisieren aus Aceton/H_2O liefert 26,4 g (53,8%). Sdp.: 80 °C (Luftbad)/0,01 mbar; Schmp.: 71 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz): δ 1,6–1,9 (m, 2H), 2,06 (s, 3H), 2,1–2,6 (m, 4H), 3,2–3,4 (m, 2H), 5,3–5,45 (m, 1H), 5,8–5,9 (m, 2H). – ^{13}C-NMR (300 MHz): δ 170,1, 131,6, 128,4, 75,8, 34,6, 29,6, 27,1, 25,4, 24,2, 21,4. – MS: *m/e* 246 (mit für 1 Se charakteristischem Isotopenmuster), 186 (Me–HOAc).

$C_{10}H_{14}O_2Se$ (245,2)
Ber. C 48,99 H 5,76,
Gef. C 49,23 H 5,71.

b) $5 \cdot 10^{-3}$ mol (1 g) **2b** werden mit 4 ml Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 2 h erhitzt. Zur Aufarbeitung gibt man diese Lösung auf Eiswasser und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Dichlormethan am Rotationsver-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Eckehard Dehmlow.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1200–1605/$ 01.00/0

dampfer abdestilliert. Den Rückstand destilliert man am Kugelrohr und kristallisiert den anfallenden Feststoff, wie oben beschrieben, um. Die farblosen Kristalle haben einen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 71 °C.

9-Selena-bicyclo[3.3.1]-non-2-en-6-ol (**2b**)

Zu 0,05 mol (7,1 g) KH_2PO_4 in 20 ml Wasser und 170 ml 1,4-Dioxan gibt man 0,2 mol (24 ml) **1** und 0,22 mol (27 g) Selendioxid. Dieses Gemisch wird unter ständigem Rühren 18 h auf einer Temperatur von 90 °C gehalten. Danach filtriert man die Lösung, gibt das Filtrat in Wasser und extrahiert mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10-proz. Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Den Rückstand unterwirft man einer Kugelrohrdestillation (120 °C/0,1 mbar), die 9,2 g (23%) eines Feststoffs liefert, der einen Schmelzpunkt von 182 °C aufweist.

^{1}H-NMR (300 MHz): δ 5,88–5,90 (m, 2H), 4,26–4,35 (m, 1H), 3,29–3,30 (m, 1H), 3,10–3,15 (m, 1H), 2,12–2,55 (m, 4H), 1,55–1,90 (m, 3H).

Die Förderung dieser Arbeit durch das Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW (OZ.: 2192) wird dankend anerkannt.

[1] E. Cuthbertson und D. D. MacNicol, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1974,** 1893.
[2] H. Meier, M. Lorch, H. Petersen und H. Gugel, Chem. Ber. **115,** 1418 (1982).
[3] F. Lautenschläger, J. Org. Chem. **34,** 4002 (1969).
[4] D. H. Olson, Tetrahedron Lett. **1966,** 2053.
[5] T. Kobayashi, J. Furukawa und N. Hagihara, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi **20,** 551 (1962); C. A. **58,** 4436 (1962).