

GEORG WITTIG und ROLF POHLKE

Zur Existenz niedergliedriger Cycloalkine, II¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 24. Mai 1961)

Umsetzungen von 1-Chlor-cycloocten mit Alkalimetallamiden lieferten Cyclooctin in Ausbeuten bis zu 7%, während die Reaktionen des 1-Chlor-cyclooctens und 1-Chlor-2-brom-cyclooctens mit Butyllithium verwickelter Natur sind. Bei Einwirkung von Magnesium auf die niederhomologen Dibrom-cycloalkene in Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran erhielt man in mit fallender Ringgröße abnehmenden Ausbeuten die gleichen Addukte der zugehörigen Cycloalkine, die man bei der Oxydation der entsprechenden Cycloalkandion-bishydrazone isolieren konnte. Abschließend werden die Resultate im Hinblick auf die Lebensdauer der intermediär auftretenden Cycloalkine diskutiert.

In zeitlich zu den vorstehend beschriebenen Untersuchungen¹⁾ parallel gehenden Arbeiten waren wir bemüht, niedergliedrige Cycloalkine auf metallorganischer Basis zu präparieren und in Gegenwart von Abfangmitteln nachzuweisen. Es lag bereits eine Veröffentlichung von J. D. ROBERTS und F. SCARDIGLIA²⁾ vor, wonach bei Umsetzung von radioaktiv markiertem 1-Chlor-cyclohexen mit Phenyllithium zum 1-Phenyl-cyclohexen aufgrund der Verteilung der ¹⁴C-Positionen auf ein intermediäres Auftreten von *Cyclohexin* geschlossen wurde. Kürzlich führten L. K. MONTGOMERY und J. D. ROBERTS³⁾ die analoge Reaktion mit 1-Chlor-cyclopenten durch und isolierten 1-Phenyl-cyclopenten, dessen Radioaktivitätsverteilung mit *Cyclopentin* als Zwischenstufe im Einklang stand.

Den erwähnten Umsetzungen der Autoren gingen Versuche von G. WITTIG und Mitarbb.⁴⁾ voraus, die beobachtet hatten, daß Vinylhalogenide bei Einwirkung lithiumorganischer Agenzien über eine Nachbarmetallierung in die zugehörigen Acetylderivate übergingen, die in der aliphatischen Reihe isolierbar sind, aber bei den Aromaten zum instabilen Dehydrobenzol führen.

Eigene Untersuchungen setzten beim *Cyclooctin* ein, da dieser Kohlenwasserstoff nach A. T. BLOMQUIST und Mitarbb.⁵⁾ in substantia zu fassen ist. Die Umsetzung von 1-Chlor-cycloocten (I) mit Butyllithium lieferte nach der Hydrolyse 14% 1-Butyl-cycloocten, das auf dem Wege a oder b entstanden sein kann.

Der Nachweis von 1-Butyl-cycloocten-carbonsäure-(2) vom Schmp. 84–86° bei Carboxylierung eines zweiten Ansatzes zeigt die Anwesenheit von II auf, dessen Bildung

1) I. Mitteil.: G. WITTIG und A. KREBS, Chem. Ber. 94, 3260 [1961], vorstehend.

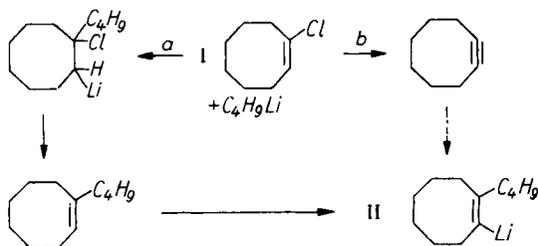
2) Tetrahedron [London] 1, 343 [1957].

3) J. Amer. chem. Soc. 82, 4750 [1960].

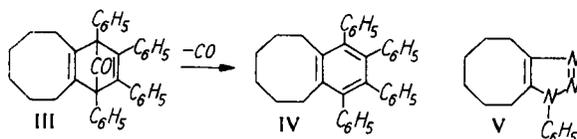
4) G. WITTIG und H. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1480 [1941]; G. WITTIG und G. HARBORTH, ebenda 77, 306, 315 [1944]; G. WITTIG, Angew. Chem. 69, 245 [1957].

5) Letzte Mitteil.: A. T. BLOMQUIST und LIANG HUANG LIU, J. Amer. chem. Soc. 75, 2153 [1953].

über Anlagerung von Butyllithium an *Cyclooctin* (Weg b) als wahrscheinlicher anzunehmen ist.

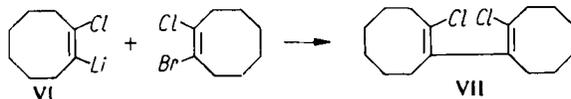


Daß Cyclooctin über eine Dehydrohalogenierung von I mit Basen entstehen kann, beweist die Umsetzung von I mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak; in dem destillierbaren Anteil ließ sich gaschromatographisch Cyclooctin nachweisen, das außerdem über sein Addukt mit Tetracyclon (III \rightarrow IV) charakterisiert wurde:



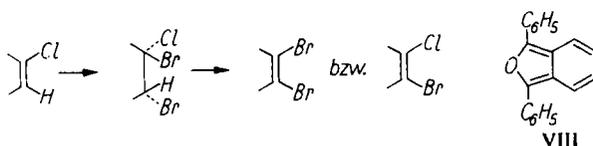
Gleichartig durchgeführte Umsetzungen mit den Alkalimetallamiden führten zu dem Resultat, daß Lithiumamid nur Spuren an Cyclooctin bildete, Natriumamid 0.3%, Kaliumamid 4% und Cäsiumamid 7%, wie die jeweiligen Titrations mit Tetracyclon erkennen ließen. Außerdem wurden zur Identifizierung des Kohlenwasserstoffes Addukte mit Hexachlorcyclopentadien und Phenylazid hergestellt, wobei im letzteren Falle das Triazolderivat V entstand, das mit dem in der vorsteh. Mitteil. beschriebenen Präparat identisch war.

1-Chlor-2-brom-cycloocten bildete mit Butyllithium bei -70° eine geringe Menge an Cyclooctin, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Im Zuge der Reaktion hatte Cyclooctin Butyllithium zu II angelagert, das sich bei der Carboxylierung als 1-Butyl-cycloocten-carbonsäure-(2) zu erkennen gab. Hier führte also die Brom-Lithium-Austauschreaktion zu 1-Chlor-2-lithium-cycloocten (VI), das unter Lithiumchlorid-Abspaltung in Cyclooctin überging. Daß VI eine, wenn auch kurze Lebensdauer besitzt, folgt aus der Bildung des ebenfalls isolierten 2.2'-Dichlor-bicyclooctenyls-(1.1') (VII), das seine Entstehung wohl einer Wurtzschen Synthese verdankt:



Neben den genannten Reaktionen spielen sich weitere ab, die u. a. zu polymerem Cyclooctin führen. Auch mit dem sonst sich bewährenden Lithiumamalgam bildete Chlor-brom-cycloocten nur zu 3% Cyclooctin, wie die Titration der destillierbaren Anteile mit Tetracyclon bewies.

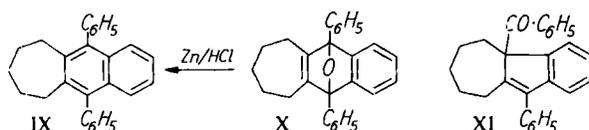
Zur Herstellung der niederhomologen Halogen-cycloolefine folgte man dem Schema:



Die cyclischen Ketone lieferten mit Phosphorpentachlorid bei nachfolgender HCl-Abspaltung die zugehörigen 1-Chlor-cycloolefine, die bei Anlagerung von Brom und nach anschließendem Halogenwasserstoff-Austritt in die gewünschten 1.2-Dihalogen-cycloolefine übergingen. In der Reihe der fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringe erhielt man 1.2-Dibrom-cycloolefine, hingegen beim Achtring 1-Chlor-2-brom-cycloocten. Der Sachverhalt erklärt sich damit, daß über eine *trans*-Addition des Broms und eine nachfolgende *trans*-Eliminierung des Halogenwasserstoffes speziell beim Achtring die größere Beweglichkeit der Ringglieder eine *trans*-HBr-Abspaltung zuläßt, zumal Brom leichter als Chlor anionisch eliminierbar ist.

Da die Aussichten, die niederen Ringhomologen des Cyclooctins zu isolieren, aufgrund der bei der Oxydation der Cycloalkandion-bishydrazone gemachten Erfahrungen gering waren, wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf ihren Nachweis über Abfangreaktionen gelegt.

Umsetzungen von 1.2-Dibrom-cyclohepten mit Lithiumamalgam bzw. Magnesium in Furan lieferten nicht die erwartete Oxidoverbindung⁶⁾. Als besonders wirksames Abfangmittel für die zu erwartenden Cycloalkine erwies sich 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran⁷⁾ (VIII), da sich der chinoide Ring während der Addition aromatisiert. Als man 1.2-Dibrom-cyclohepten mit Magnesium in Tetrahydrofuran in Anwesenheit von VIII einige Stunden kochte, ließ sich das Addukt X von VIII an Cycloheptin isolieren. Bei der reduzierenden Spaltung seines Oxido-Systems mit Zink in salzsäurehaltigem Eisessig bildete sich das Diphenyl-cyclohepteno-naphthalin IX, identisch mit dem von G. WITTIG und T. F. BURGER⁸⁾ auf anderem Wege gewonnenen Präparat. Daneben bildete sich eine X isomere Verbindung vom Schmp. 177–177.5°, die offenbar durch Einwirkung des entstandenen Magnesiumbromids auf X entstanden war. Da man sie auch aus X in siedendem Eisessig erhielt, und da sie dem IR-Spektrum zufolge eine konjugierte Carbonylgruppe besaß, dürfte für das Isomerisationsprodukt die Formel XI zu erwägen sein⁹⁾:



Die Gesamtausbeute an X und XI betrug 25%, bez. auf das eingesetzte Dibrom-cyclohepten, und 63%, bez. auf das angewandte VIII.

6) Vgl. G. WITTIG und L. POHLKE, Chem. Ber. 89, 1334 [1956].

7) S. dazu vorstehende Mitteil.¹⁾

8) Liebigs Ann. Chem. 632, 99 [1960].

9) Vgl. S. J. CRISTOL, W. BARASCH und C. H. TIEMANN, J. Amer. chem. Soc. 77, 583 [1955].

Zum Nachweis des *Cyclohexins* wurde 1.2-Dibrom-cyclohexen mit Lithiumamalgam in Äther und Furan behandelt. Man isolierte als definiertes Produkt lediglich in 48-proz. Ausbeute eine quecksilberorganische Verbindung, die laut Analyse auf einen Cyclohexinring ein Quecksilberatom enthält. Die zwischen 220 und 230° schmelzenden Kristalle repräsentieren offenbar die dem *o*-Phenylen-quecksilber¹⁰⁾ entsprechende Verbindung (C₆H₈Hg)₆.

Hingegen lieferte die Umsetzung von 1.2-Dibrom-cyclohexen mit Magnesium in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von VIII das erwartete Addukt mit Cyclohexin. Entsprechend positiv verlief ein analog mit 1.2-Dibrom-cyclopenten durchgeführter Ansatz, der das intermediäre Auftreten von *Cyclopentin* anzeigte. Die beiden VIII-Addukte wurden mit den von G. WITTIG und A. KREBS¹¹⁾ aufgefundenen Abfangprodukten identifiziert und in das *Diphenyl-cyclohexeno-naphthalin* bzw. *Diphenyl-cyclopenteno-naphthalin* eindeutiger Konstitution⁸⁾ übergeführt.

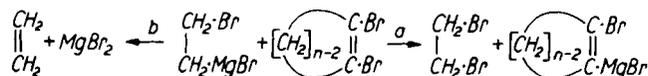
Um zu Aussagen über die relativen Stabilitäten der Cycloalkine zu kommen, wurden die Abfangreaktionen unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt¹¹⁾. Man kochte die Tetrahydrofuranlösungen des 1.2-Dibrom-cycloheptens, -cyclohexens und -cyclopentens mit Magnesium in Gegenwart äquimolekularer Mengen an VIII 24 Stdn. lang, wobei zur Katalysierung der Grignard-Reaktionen Äthylenbromid¹²⁾ zugesetzt wurde. Die vollständige Umsetzung aller Dibrom-cycloalkene in dieser Zeit bewiesen die zur Kontrolle durchgeführten Magnesiumbromid-Titrationen.

Die Aufarbeitung der drei Ansätze führte zu dem Resultat, daß bei den hier waltenden längeren Reaktionszeiten die primär entstandenen Oxidverbindungen z. T. — unter der Einwirkung des als Lewis-Säure fungierenden Magnesiumbromids — zu den zugehörigen Ketonen isomerisiert und zum anderen Teil in Gegenwart des Magnesiumbromid/Magnesium-Paares zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert worden waren¹³⁾. Man isolierte aus dem Dibrom-cyclohepten-Ansatz 59.5 % des Ketons XI und 4.7% IX als Folgeprodukte von X, das sich demzufolge in einer Ausbeute von 64 % gebildet hatte. Dibrom-cyclohexen lieferte unter diesen Bedingungen 33.7 % des zu XI ringhomologen Ketons, 8.6 % *Diphenyl-cyclohexeno-naphthalin* und außerdem 8.2 % des noch unveränderten 9.10-Oxido-9.10-diphenyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-anthracens, dessen Gesamtausbeute nach den angestellten

¹⁰⁾ G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, Chem. Ber. 91, 883 [1958].

¹¹⁾ Bearbeitet von cand. chem. UDO MAYER und HARTMUT HEYN.

¹²⁾ Vgl. D. E. PEARSON, D. COWAN und I. D. BECKLER, J. org. Chemistry 24, 504 [1959]. Die katalysierende Rolle des Äthylenbromids dürfte auf eine intermediäre Bildung von β -Bromäthyl-magnesiumbromid zurückzuführen sein, das sich über eine Halogen-Metall-Austauschreaktion mit dem Dibrom-cycloalken wieder zum Äthylenbromid regeneriert (\rightarrow a). Ein Anteil geht über die Eliminierungsreaktion (\rightarrow b) verloren:



¹³⁾ Zur Reduktionswirkung des Magnesiumhalogenid/Magnesium-Paares s. M. GOMBERG und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 52, 4967 [1930].

Überlegungen 50.5% beträgt¹⁴⁾. Dibrom-cyclopenten schließlich bildete das erwartete VIII-Cyclopentin-Addukt nur zu 2.1%, von denen 0.7% auf sein Reduktionsprodukt Diphenyl-cyclopenteno-naphthalin entfallen.

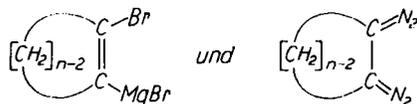
Bevor die Fragen diskutiert werden, ob die aufgeführten Cycloalkine tatsächlich als Zwischenverbindungen kurzlebig auftreten, und wieweit sich in den mit fallender Ringgröße sinkenden Ausbeuten die Lebensdauer dieser Cycloalkine widerspiegelt, seien in einer tabellarischen Übersicht die Ausbeuten der durch Grignard-Reaktion erhaltenen VIII-Addukte den durch Bishydrizon-Oxydation erzielten Adduktausbeuten unter Einbeziehung der des Dehydrobenzols¹⁵⁾ gegenübergestellt:

Ausbeuten der Cycloalkin/2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran-Addukte

beim	Grignard-Reaktion	Bishydrizon-Oxydation
Cycloheptin	64%	26%
Cyclohexin	50.5%	7%
Cyclopentin	2.1%	0.5%
Dehydrobenzol	85%	

Daß nach beiden Methoden die Ausbeuten mit fallender Ringgröße abnehmen, kann auf zwei verschiedenen Ursachen beruhen. Entweder nimmt der Einfluß störender Nebenreaktionen, die der Cycloalkin-Bildung vorgelagert sind, mit fallender Ringgröße zu oder die in etwa gleicher Ausbeute entstehenden Cycloalkine gehen selbst Nebenreaktionen ein, deren Geschwindigkeiten mit abnehmender Ringgröße stärker ansteigen als die der Diensynthese; nur im letzteren Falle könnte man die sinkenden Adduktausbeuten mit einer entsprechend sich vermindernenden Lebensdauer der Cycloalkine in Zusammenhang bringen.

Der Befund, daß trotz verschiedenartiger Verfahrensweise bei der Herstellung der Cycloalkine die Adduktausbeuten mit fallender Ringgröße in beiden Fällen gleichsinnig stark abnehmen¹⁶⁾, spricht gegen die erste Alternative, da ein so gravierender Einfluß der Ringweite auf die Stabilitäten von Vorverbindungen wie:



nicht einleuchtet. Man wird daher der zweiten Möglichkeit den Vorrang einräumen müssen, wonach die Cycloalkine reale Zwischenstufen darstellen, die auf Grund ihrer mit abnehmender Gliederzahl wachsenden Spannung zunehmend reaktionsfreudig wer-

¹⁴⁾ Daß nach beendeter Umsetzung der Grignard-Reaktionen das Magnesiumbromid/Magnesium-Paar die zunächst entstandene Oxidoverbindung zu reduzieren vermag, folgt aus einem vergleichsweise durchgeführten Ansatz mit 1.2-Dibrom-cyclohexen, der nach 75 stdg. Kochdauer bei einer fiktiven Gesamtausbeute der nicht mehr isolierbaren Oxidoverbindung von 49.3% neben 34% des Ketons 15.3% an Diphenyl-cyclohexeno-naphthalin lieferte.

¹⁵⁾ G. WITTIG, E. KNAUSS und K. NIETHAMMER, Liebigs Ann. Chem. 630, 10 [1960].

¹⁶⁾ Die Ausbeuten der Cycloalkin-Darstellung nach den beiden Methoden sind natürlich nicht streng vergleichbar.

den und daher stärker zu Nebenreaktionen tendieren. Hierher gehören Umlagerungen zu Cycloallenen und Cycloalkandienen, die nun ihrerseits zu Nebenprodukten weiterreagieren¹⁷⁾. Auch das wiederholt beobachtete Auftreten von trimeren Cycloalkinen ist dabei zu beobachten¹⁷⁾.

Die Cycloalkine sind also als echte Zwischenprodukte anzusehen, die einer Mulde im Energieprofil entsprechen. Diese wird sich mit fallender Ringgröße verflachen, da mit wachsender Ringspannung die Überlappung der restlichen sp^2 -Orbitals abnimmt und damit die „Dreifachbindung“ geschwächt wird. Hiermit stimmt die dem *Cyclononin* gegenüber gesteigerte Reaktivität des Cyclooctins mit Phenylazid überein¹⁸⁾. Da eine flache Energiemulde gleichbedeutend mit einer geringeren Lebensdauer ist, können Nebenreaktionen, deren Aktivierungsenergie größer als die der Diensynthese ist, bei den kleineren Ringen stärker in den Vordergrund treten und dadurch die Adduktausbeuten vermindern.

Im Hinblick auf diese Überlegungen sollte *Dehydrobenzol* eine zumindest die des Cyclohexins übersteigende Lebensdauer haben, worauf die besonders hohe VIII-Addukt-Ausbeute hinweist. Daraus müßte man folgern, daß die beiden sp^2 -Elektronen der „Dreifachbindung“ nicht unabhängig vom 6π -Elektronensystem des Dehydrobenzols sind und daher dieses Zwischenprodukt stabilisieren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Reihe des Cyclooctins

1-Chlor-cycloocten-(1) (I) wurde nach P. C. MUKHARJI¹⁹⁾ aus *1,2-Dichlor-cyclooctan* mit *Kalium-tert.-butylat* hergestellt. Die Ausb. an der Verbindung vom Sdp.₁₃ 73–74°; n_D^{20} 1.4936, betrug 70% d. Th.

$C_8H_{13}Cl$ (144.6) Ber. Cl 24.51 Gef. Cl 24.28

Die *Ozonisierung* und anschließende Behandlung mit *Peressigsäure*²⁰⁾ lieferte 79% d. Th. an *Korksäure* vom Schmp. 138–140°.

1-Chlor-cycloocten und Butyllithium

100 mMol I wurden mit 100 mMol Butyllithium in 12 ccm Äther 4 Tage stehengelassen und anschließend mit Wasser zersetzt. Fraktionierte Destillation der Ätherphase, zuletzt an der Drehbandkolonne, lieferte 22% I vom Sdp.₁₈ 79° zurück.

$C_8H_{13}Cl$ (144.6) Ber. C 66.43 H 9.06 Cl 24.51 Gef. C 66.67 H 9.32 Cl 24.33

Bei 1 Torr gingen 14% d. Th. an *1-Butyl-cycloocten* vom Sdp. 64° über.

$C_{12}H_{22}$ (166.3) Ber. C 86.66 H 13.34 Gef. C 86.60 H 13.02

Vom Destillationsrückstand ging ein Anteil bei 1 Torr/100–120° über, der beim Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Brockmann) 18% d. Th. an *polymerem Cycloocten* als farbloses viskoses Öl lieferte.

$(C_8H_{14})_n$ (110.2)_n Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 87.43 H 12.45

17) Vgl. dazu z. B. N. A. DOMNIN, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1735 [1936]; A. FAVORSKY und M. F. CHESTAKOWSKIJ, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1727 [1936].

18) S. I. c.¹⁾, S. 3264.

19) J. Indian chem. Soc. 33, 167 [1956].

20) K. ZIEGLER und H. WILMS, Liebigs Ann. Chem. 567, 98 [1950].

Ein gleicher Ansatz wurde nach 7 Stdn. mit *Trockeneis* umgesetzt, die entstandene *1-Butyl-cycloocten-carbonsäure-(2)* mit 2 *n* NaOH ausgeschüttelt und mit konz. Salzsäure gefällt. Nach Sublimation und Umkristallisation aus Ameisensäure schmolz sie bei 84–86°; Ausb. 5% (bez. auf Chlor-cycloocten).

$C_{13}H_{22}O_2$ (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54 Gef. C 74.33 H 10.41

Gleichartig durchgeführte Ansätze erbrachten nach 3 Stdn. 4%, nach 24 Stdn. 4.7% und nach 48 Stdn. 3% an *1-Butyl-cycloocten-carbonsäure-(2)*.

1-Chlor-cycloocten (I) und Alkalimetallamide

100 mMol *Kaliumamid* in flüssigem Ammoniak wurden bei –70° mit 100 mMol *I* 5 Stdn. gerührt. Nach Verjagen des Ammoniaks und Ausziehen des Rückstandes mit Äther wurde dieser über neutralem Aluminiumoxyd filtriert und mit einer 0.1 *n* Lösung von *Tetraphenyl-cyclopentadienon* in Benzol gekocht, wobei 40 ccm (entspr. 4% an *Cyclooctin*) entfärbt wurden. Das entstandene *Addukt IV* schmolz nach Chromatographieren über neutralem Aluminiumoxyd und nach Umkristallisation aus Eisessig bei 226–228°; Ausb. 3% d. Th.

$C_{36}H_{32}$ (464.7) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.89 H 7.13

110 mMol *Kaliumamid* in flüssigem Ammoniak wurden mit 100 mMol *I* in 100 ccm Paraffinöl und 40 ccm Äther mit einem Vibrator bei Raumtemperatur 2 Stdn. durchmischt und dann langsam auf 190° erhitzt. Das übergehende Destillat reagierte sofort mit vorgelegtem *Hexachlorcyclopentadien*. Nach Abdestillation der nichtumgesetzten Anteile bei 0.1 Torr wurde der verbleibende dunkelbraune Rückstand an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. an dem bei 50–52° schmelzenden *Addukt* 4%, bez. auf *1-Chlor-cycloocten*.

$C_{13}H_{12}Cl_6$ (381.0) Ber. C 40.98 H 3.18 Cl 55.84 Gef. C 41.33 H 3.01 Cl 55.37

Ein analog durchgeführter Ansatz reagierte beim Eindestillieren in *Phenylazid* unter starker Erwärmung. Der nach Abdestillieren der unumgesetzten Anteile bei 0.1 Torr erstarrende Rückstand wurde in verd. Salzsäure gelöst, filtriert und mit Natronlauge ausgefällt. Das erhaltene *1-Phenyl-4.5-cycloocteno-1.2.3-triazol (V)* schmolz nach Umkristallisation aus Petroläther bei 82–84°; Ausb. 1.3%, bezogen auf Chlor-cycloocten. Der Misch-Schmp. mit einem nach K. ALDER und G. STEIN²¹⁾ hergestellten Vergleichspräparat ergab keine Depression.

Da bei seiner Herstellung die bislang unbekannte „*N*₄-Zwischenstufe“ zu isolieren war, sei der Versuch beschrieben: 130 mMol *Cyclooctanon-anil* wurden mit 280 mMol *Phenylazid* 24 Stdn. auf 80–100° erhitzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren des erstarrten Reaktionsgutes aus Cyclohexan erhielt man 15 g (36%) eines kristallinen Pulvers, das unscharf zwischen 110 und 140° schmolz. Das Isomerengemisch änderte seinen Schmp. nicht bei weiterer Umkristallisation.

$C_{20}H_{24}N_4$ (320.4) Ber. C 74.97 H 7.55 Gef. C 75.01 H 7.55

Das Präparat zersetzte sich im Laufe von einigen Tagen, schneller bei Hochvakuumdestillation unter Anilin-Abspaltung zum *1-Phenyl-4.5-cycloocteno-1.2.3-triazol (V)* vom Schmp. 82–84°; Ausb. 40%, bez. auf Cyclooctanon-anil.

Eine mit Kaliumpermanganat in Aceton oxydierte Probe des Adduktes lieferte *1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbon-säure-(4.5)*, die nach Umlösen aus 2 *n* HCl bei 136–136.5° und bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat²²⁾ ohne Depression schmolz.

²¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 501, 48 [1933].

²²⁾ O. DIMROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1029 [1902].

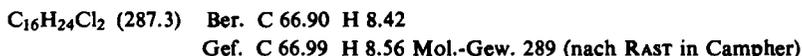
1-Chlor-2-brom-cycloocten

Die Darstellung aus 1-Chlor-cycloocten (I) durch Bromaddition und nachfolgende HBr-Abspaltung mit alkohol. Kaliumhydroxyd²³⁾ oder Kalium-tert.-butylat ergab keine analysenreinen Präparate. Die folgende Variante führte zum Ziel.

Einer Lösung von 427 mMol I in 50 ccm Chloroform ließ man im Laufe von 2 Stdn. eine Lösung von 428 mMol Brom in 40 ccm Chloroform unter Rühren bei ca. -50° zutropfen. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogensulfidlösung und nach Verjagen des Solvens wurde der trockene Rückstand in 100 ccm Äther mit 50 ccm Kollidin 5 Tage bei Raumtemperatur sich überlassen. Als sich der Niederschlag bei anschließendem Kochen nicht mehr vermehrte, destillierte man fünfmal bei 0.1 Torr; dabei wurde die Reaktion zu Ende geführt, wie an der Bildung von Kollidin-hydrobromid in der Vorlage zu beobachten war. Nach Filtration des Produktes über einer Silicagel-Säule siedete es nach zweimaliger Fraktionierung bei $56-57^{\circ}/0.01$ Torr; n_D^{20} 1.5445.

*1-Chlor-2-brom-cycloocten und Butyllithium*

24 mMol 1-Chlor-2-brom-cycloocten ließ man mit 50 mMol Butyllithium in 45 ccm Äther bei -70° 80 Min. stehen. Zersetzung mit Trockeneis und Aufarbeitung wie beim Ansatz mit Chlor-cycloocten lieferte 50 mg (1%) 1-Butyl-cycloocten-carbonsäure-(2), die nach Umkristallisation aus Ameisensäure und nach anschließender Sublimation bei $84-86^{\circ}$ schmolz (Mischprobe). Bei der Destillation der Neutralteile erhielt man eine Fraktion vom Sdp. $147-154^{\circ}$, die halogenfrei war und nach der IR-Aufnahme geringe Mengen an Cyclooctin enthielt. Nach weiterer Destillation nicht näher untersuchter Anteile bis $75^{\circ}/0.05$ Torr erstarrte der verbleibende Rückstand, der nach Sublimation und Umkristallisation bei $145-146^{\circ}$ schmolz; Ausb. an 2.2'-Dichlor-bicyclooctenyl-(1.1') (VII) 0.2%.



Weitere Ansätze mit 10 mMol 1-Chlor-2-brom-cycloocten und 10 mMol Butyllithium in 30 ccm Äther bei -70° , die statt mit Kohlendioxyd mit Wasser zersetzt wurden, ergaben bei der Titration ihrer wäßr. Phasen:

	Vorhandene Li-org. Verbindungen	LiCl- Abspaltung
1) nach 55 Min.	29%	67%
2) nach 6 Stdn.	14%	75%
3) nach 6.5 Stdn. unter Auftauen auf 18°	9%	80%

Daß das entstehende Butylbromid bei -70° im Laufe von 90 Min. mit Butyllithium praktisch nicht reagiert, zeigte ein mit 20 Mol Butylbromid und 20 mMol Butyllithium durchgeführter Blindansatz.

1-Chlor-2-brom-cycloocten und Lithiumamalgame

63 mMol 1-Chlor-2-brom-cycloocten wurden mit 130 mg-Atom amalgamiertem Lithium 3 Tage in 20 ccm absol. Äther geschüttelt. Nach Filtration der Lösung wurde sie mit 0.1 n Tetraphenyl-cyclopentadienon-Lösung in Benzol in der Siedehitze titriert. Aus dem Verbrauch von 20 ccm ergibt sich eine Cyclooctin-Ausb. von 3.2%.

²³⁾ N. A. DOMNIN, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 8, 851 [1938], zit. nach C. A. 33, 1282 [1939]; Vestnik Leningrad Univ. 1, No. 3, 103 [1946], zit. nach C. A. 42, 3373 [1948].

B. Reihe des Cycloheptins

1.2-Dibrom-cyclohepten²⁴⁾

590 mMol 1-Chlor-1.2-dibrom-cycloheptan vom Sdp._{0,01} 76–79° (n_D^{20} 1.5670) wurden mit 500 mMol Kalium-tert.-butylat in 500 ccm tert.-Butylalkohol vereinigt, wobei sich unter Aufsieden der Mischung Kaliumchlorid abschied, und nach 1stdg. Kochen mit 800 ccm Wasser versetzt. Nach Ausäthern, Fraktionieren und Filtrieren über Silicagel resultierten 43 g (29%) 1.2-Dibrom-cyclohepten vom Sdp._{2,5} 90–91°; n_D^{20} 1.5588.

$C_7H_{10}Br_2$ (254.0) Ber. C 33.10 H 3.97 Br 62.93 Gef. C 33.23 H 4.07 Br 62.38

1.2-Dibrom-cyclohepten und Magnesium in Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (VIII)

25 mMol 1.2-Dibrom-cyclohepten und 10 mMol VIII wurden mit 0.72 g (30 mg-Atom) Magnesium in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran (alle Operationen auch hier unter Stickstoff) 7 Stdn. gekocht. Nach Zersetzung des Reaktionsgutes mit Ammoniumchloridlösung wurde das Tetrahydrofuran abgezogen und die benzol. Lösung des Rückstandes über basischem Aluminiumoxyd chromatographiert. Tetrachlorkohlenstoff eluierte 1.28 g 1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-2.3-cyclohepteno-naphthalin (X), das nach Umkristallisation aus Äthanol und Petroläther bei 165–167° (Zers.) schmolz. Der Misch-Schmp. mit dem in l. c.¹⁾ beschriebenen Addukt vom Schmp. 167–168° (Zers.) ergab keine Depression.

Das weitere Eluat lieferte die isomere Verbindung der mutmaßlichen Struktur XI, die nach Sublimation und Umkristallisation aus Eisessig und Petroläther bei 177–177.5° schmolz; Ausb. 1.03 g.

$C_{27}H_{24}O$ (364.5) Ber. C 88.97 H 6.64 Gef. C 89.16 H 6.77

Da XI durch nachträgliche Isomerisation von X entstanden war, ergibt sich eine Gesamtausb. an Addukt X von 25%, bez. auf eingesetztes Dibrom-cyclohepten, und von 63%, bez. auf angewandtes VIII.

Zum Konstitutionsbeweis wurden 0.36 g des Adduktes X in 25 ccm Eisessig mit einer Spatelspitze Zinkstaub unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Nach Verjagen des Solvens, Chromatographieren über basischem Aluminiumoxyd und Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 20% 1.4-Diphenyl-2.3-cyclohepteno-naphthalin (IX), das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 198–199.5° und bei der Mischprobe mit einem authent. Präparat⁸⁾ ohne Depression schmolz.

C. Reihe des Cyclohexins

1.2-Dibrom-cyclohexen wurde nach A. FAWORSKY und W. BOSHOWSKY²⁵⁾ präpariert; Schmp. 39–40.5°.

$C_6H_8Br_2$ (240.0) Ber. C 30.03 H 3.36 Br 66.61 Gef. C 30.12 H 3.65 Br 66.24

1.2-Dibrom-cyclohexen und Lithiumamalgam in Furan

15 mMol 1.2-Dibrom-cyclohexen wurden mit 43 mg-Atom amalgamiertem Lithium in 15 ccm absol. Furan und 10 ccm absol. Äther 9 Tage lang geschüttelt. Nach der Zersetzung mit Wasser wurden aus der Ätherphase 0.7 g Dibromcyclohexen zurückgewonnen. Der zuvor ausgefallene Niederschlag schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid und Toluol im vorgeheizten Apparat bei 220–230° (Zers.). Ausb. 2.0 g (48% d. Th.).

$(C_6H_8Hg)_n$ (280.7)_n Ber. C 25.67 H 2.87 Gef. C 25.76 H 2.93

Quecksilber wurde qualitativ mit der Glühröhrchenprobe nachgewiesen.

²⁴⁾ Vgl. N. A. DOMNIN, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1735 [1936].

²⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 390, 122 [1912].

1.2-Dibrom-cyclohexen und Magnesium in Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (VIII)

10 mMol 1.2-Dibrom-cyclohexen und 5 mMol VIII wurden mit 10 mg-Atom Magnesium in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran 2 Stdn. lang gekocht. Die Aufbereitung in der beim Addukt X beschriebenen Weise lieferte 0.45 g 9.10-Oxido-9.10-diphenyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-anthracen, das nach Umkristallisation aus Äthanol und Petroläther bei 170–171° (Zers.) und bei der Mischprobe mit dem in l. c.¹⁾ erhaltenen Präparat vom Schmp. 170–171° (Zers.) ohne Depression schmolz. Ausb. 12.5%, bez. auf Dibrom-cyclohexen, und 25%, bez. auf VIII.

Zum Strukturbeweis wurden 0.2 g des Adduktes in Methanol bei Anwesenheit von Palladium/Tierkohle hydriert. Der nach Filtration und Verjagen des Solvens verbliebene Rückstand schmolz bei 125–185°. Umkristallisation aus Äthanol und Petroläther führte zum 9.10-Diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen vom Schmp. 236–241°, das, mit dem authent. Präparat⁸⁾ gemischt, ohne Depression schmolz. — Aus der Mutterlauge schied sich in großen Kristallen 9.10-Oxido-9.10-diphenyl-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydro-anthracen ab, die ausgelesen und aus Petroläther gereinigt wurden. Die Mischprobe der bei 128–129° schmelzenden Verbindung (Ausb. 47%) mit einem Vergleichspräparat⁸⁾ ergab keine Depression.

D. Reihe des Cyclopentins*1.2-Dibrom-cyclopenten*²⁶⁾

550 mMol 1-Chlor-1.2-dibrom-cyclopentan vom Sdp._{0.1} 43–45° wurden mit 550 mMol Kalium-tert.-butylat in 500 ccm tert.-Butylalkohol 2 Stdn. gekocht, wonach eine hydrolysierte Probe nicht mehr alkalisch reagierte. Nach Zugabe von Wasser und nach Ausäthern isolierte man 60% d. Th. an 1.2-Dibrom-cyclopenten vom Sdp.₁₈ 86–87° (n_D^{20} 1.5569).

C₅H₆Br₂ (225.9) Ber. C 26.58 H 2.68 Br 70.74 Gef. C 26.62 H 2.62 Br 71.02

1.2-Dibrom-cyclopenten und Magnesium in Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (VIII)

30 mMol 1.2-Dibrom-cyclopenten und 10 mMol VIII wurden mit 42 mg-Atom Magnesium in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran 7 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung lieferte 1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-2.3-cyclopenteno-naphthalin, das nach Umkristallisation aus Äthanol und Petroläther bei 247.5–249° (Zers.) und bei der Mischprobe mit dem in l. c.¹⁾ beschriebenen Präparat ohne Depression schmolz. Ausb. 15 mg (0.45%, bez. auf VIII).

C₂₅H₂₀O (336.4) Ber. C 89.25 H 5.99 Gef. C 88.64 H 5.81

E. Umsetzungen der 1.2-Dibrom-cycloalkene mit Magnesium in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (VIII) unter gleichen Bedingungen¹¹⁾

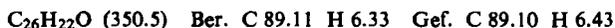
Je 10 mMol von 1) 1.2-Dibrom-cyclohepten (Schmp. –6 bis –5.5°), 2) 1.2-Dibrom-cyclohexen (Schmp. 40–41°) und 3) 1.2-Dibrom-cyclopenten (Schmp. –8 bis –7°) wurden in parallel gehenden Ansätzen mit 1 g (41 mg-Atom) Magnesium und 11 mMol VIII in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren 24 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Die unter Stickstoff durchgeführte Reaktion wurde durch Zugabe von 1) 70 mg, 2) 150 mg und 3) 230 mg Äthylendibromid gestartet und nach 15 Stdn. durch weiteren Zusatz von 1) 60 mg, 2) 170 mg und 3) 210 mg in Gang gehalten. Nach dem Abziehen des Solvens i. Vak. und nach Aufnahme des Rückstandes in Benzol zersetzte man das Reaktionsgut mit Wasser, fügte zur Klärung der beiden Phasen einige Tropfen verd. Salpetersäure hinzu und titrierte die wäbr. Phase nach VOLHARD auf Bromidionen, wonach sich unter Abzug des verbrauchten Äthylendibromides eine Umsetzung zu 1) 99.6%, 2) 93% und 3) 83% errechnete.

²⁶⁾ Vgl. A. FAWORSKY und M. F. CHESTAKOWSKII, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1727 [1936].

Durch die drei benzol. Lösungen wurde ca. 12 Stdn. lang Luft gesaugt, wonach das unverbrauchte VIII zum *o*-Dibenzoyl-benzol oxydiert war. Nach dem Einengen der über Natriumsulfat getrockneten Lösungen i. Vak. auf einige ccm chromatographierte man sie über 400 g basischem Aluminiumoxyd (Merck).

1) Eluieren mit Petroläther/Cyclohexan lieferte *1.4-Diphenyl-2.3-cyclohepteno-naphthalin* (IX), das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 198–199.5° schmolz (Mischprobe); Reinausb. 4.7% d. Th. — Tetrachlorkohlenstoff/Benzol eluierte das Keton XI, das nach Umkristallisation aus Äthanol offenbar noch Spuren an Oxidoverbindung X enthielt und bei weiterem Umkristallisieren aus Eisessig in das einheitliche *Keton XI* vom Schmp. 177–177.5° (Mischprobe) überging; Ausb. 59.5% d. Th.

2) Cyclohexan eluierte *9.10-Diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen*, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 243–244° und bei der Mischprobe mit einem authent. Präparat⁸⁾ ohne Depression schmolz; Reinausb. 8.6% d. Th. — Nachfolgendes Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff lieferte das zu XI ringhomologe *Keton* vom Schmp. 171–172° (aus Äthanol), das sich im IR-Spektrum als Keton identifizieren ließ; Reinausb. 33.7% d. Th.



Benzol schließlich eluierte *9.10-Oxido-9.10-diphenyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-anthracen* vom Schmp. 170–171° u. Zers. (aus Äthanol, Mischprobe); Reinausb. 8.2% d. Th.

3) Tetrachlorkohlenstoff eluierte *1.4-Diphenyl-2.3-cyclopenteno-naphthalin*, das nach Umkristallisation aus Äthanol, Sublimation und nochmaliger Umkristallisation bei 188–190° schmolz und sich als identisch mit einem authent. Präparat⁸⁾ erwies; Reinausb. 0.7% d. Th. — Benzol eluierte *1.4-Oxido-1.4-diphenyl-2.3-cyclopenteno-naphthalin*, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol und dann Eisessig, in dem keine Isomerisation erfolgte, bei 248–249° (Zers.) schmolz (Mischprobe); Reinausb. 1.4% d. Th.
