

Georg Wittig und Sven Fischer

## Reaktionen von Cyclooctin mit Übergangsmetall-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 12. April 1972) \*)

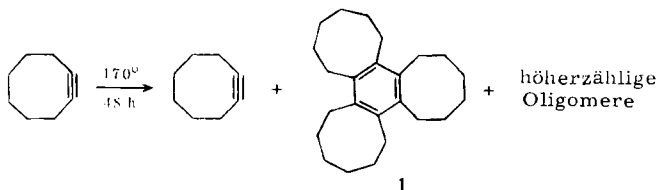
Bei der Umsetzung von Cyclooctin mit Übergangsmetall-Derivaten entstanden die stabilen  $\pi$ -Komplexe **2**, **3**, **4** und **7**, während n-Octin-(4) nur den labilen  $\pi$ -Komplex **8** bildete. In Gegenwart von **7** reagierte Cyclooctin zu einem Trimeren **9**, dem die Struktur **9a** zugeordnet wurde. Bei der Umsetzung mit Nickelbromid ließen sich zwei Tetramere **A** und **B** des Cyclooctins isolieren, für die Strukturvorschläge gemacht wurden. Mit Sauerstoff reagierte Cyclooctin zu Cyclooctan-dion-(1.2) (**16**).

### Reactions of Cyclooctyne with Transition Metal Derivatives

Transition metal derivatives react with cyclooctyne to form the stable  $\pi$ -complexes **2**, **3**, **4**, and **7**, whereas with n-4-octyne only the unstable  $\pi$ -complex **8** is formed. In the presence of **7** cyclooctyne trimerizes to give **9** which has been shown to have the structure **9a**. In the reaction between nickel bromide and cyclooctyne two tetramers **A** and **B** could be isolated and possible structures are proposed. Cyclooctyne reacts with oxygen to give cyclooctane-1,2-dione.

Übergangsmetalle spielen als Katalysatoren eine wichtige Rolle bei Reaktionen der Dreifachbindung. Da Cyclooctin<sup>1)</sup> wegen seiner Ringspannung eine besonders reaktive Dreifachbindung enthält, erschien es aussichtsreich, seine Reaktionen mit Übergangsmetall-Derivaten zu untersuchen.

Während Cycloheptin in Substanz nicht isoliert werden kann<sup>2)</sup>, ist Cyclooctin gegen thermische Einflüsse erstaunlich widerstandsfähig. Erhitzte man eine konzentrierte benzolische Lösung von Cyclooctin im abgeschmolzenen Schlenk-Rohr



\*) Da das Manuskript als Geburtstagsartikel für Professor *Criegee* gedacht war, lag es bei Professor *Schröder* in Karlsruhe ab Juli 1971 zur Drucklegung bereit.

1) *A. T. Blomquist* und *L. H. Liu*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2135 (1953); *G. Wittig* und *H.-L. Dorsch*, Liebigs Ann. Chem. **711**, 46 (1968).

2) Cycloheptin hat in verdünnter Lösung bei  $-25^\circ$  eine Lebensdauer von nur wenigen Minuten. Vgl. *G. Wittig* und *J. Meske-Schüller*, Liebigs Ann. Chem. **711**, 65 (1968).

48 Std. auf 170°, so waren noch 9% Ausgangsprodukt vorhanden. Daneben konnten 44% Tris-hexamethylen-benzol<sup>3)</sup> **1** und ein nicht trennbares Gemisch höherzähliger Oligomerer isoliert werden.

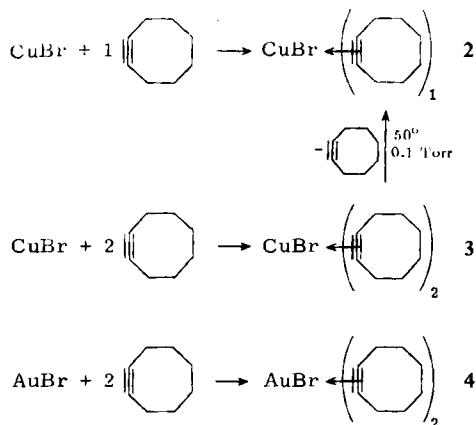
War jedoch ein Übergangsmetall-Komplex wie Nickel(0)-bis-acrylnitril<sup>4)</sup> zugegen, so trimerisierte Cyclooctin bereits bei -78° in wenigen Sekunden zu **1**.

### Reaktionen mit Kupfer-, Gold- und Quecksilberverbindungen

Gab man Cyclooctin in äquimolarer Menge bei Raumtemperatur zu einer Suspension von Kupfer(I)-bromid in Petroläther, so konnte in 48proz. Ausbeute der 1:1-Komplex **2** isoliert werden; ließ man dagegen Cyclooctin im Überschuß einwirken, so entstand in 68proz. Ausbeute der 2:1-Komplex **3**. Beim Erhitzen von **3** im Vakuum bildete sich unter Abspaltung von Cyclooctin der 1:1-Komplex **2** zurück. Auch Kupfer(II)-bromid formte mit Cyclooctin unter Reduktion zu Kupfer(I)-bromid die Komplexe **2** und **3**<sup>5)</sup>.

Während Silbernitrat einen Bis-cyclooctin-Komplex bildet<sup>6)</sup>, reagieren Silberchlorid, -bromid und -jodid nicht mit Cyclooctin.

ließ man einen Überschuß an Cyclooctin bei Raumtemperatur auf eine Suspension von Gold(I)-bromid in Petroläther einwirken, so isolierte man den 2:1-Komplex **4** in einer Ausbeute von 29%. Ein Mono-cyclooctin-Komplex des Goldes konnte nicht gewonnen werden. **4** ist der erste stabile  $\pi$ -Komplex eines Alkins mit Gold<sup>7)</sup>.



Während die Komplexe **2**, **3** und **4** bereits bei Raumtemperatur aus Cyclooctin entstehen und an der Luft stabil sind, tritt das offenkettige Octin-(4) mit den Metallen der 1. Nebengruppe nicht in Reaktion. Osmometrische Messungen ergeben, daß **2** in Benzol dimer vorliegt, **3** und **4** dagegen in benzolischer Lösung unter Abgabe von Cyclooctin dissoziieren.

<sup>3)</sup> G. Wittig und A. Krebs, Chem. Ber. **94**, 3260 (1961).

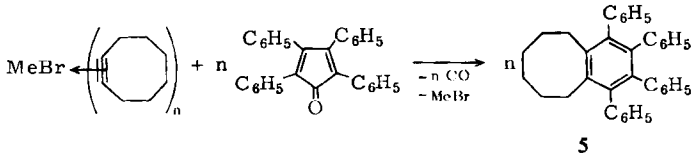
<sup>4)</sup> G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5310 (1959); **82**, 1008 (1960).

<sup>5)</sup> In ähnlicher Weise reagiert das zweiwertige Kupfer mit Triphenylphosphin, wobei Komplexe des einwertigen Kupfers gebildet werden. Vgl. Advances inorg. Chem. Radiochem. **6**, 47 (1964).

<sup>6)</sup> G. Wittig und H.-L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. **711**, 46 (1968).

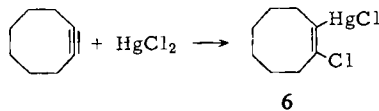
<sup>7)</sup> Stabile Gold-olefin-Komplexe sind beschrieben. Vgl. A. I. Chalk, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4733 (1964); R. Hüttel und H. Reinheimer, Chem. Ber. **99**, 2778 (1966).

Im Massenspektrometer zersetzen sich die Komplexe, wobei als einziger Molekular-Peak bei  $m/e$  108 Cyclooctin auftritt. Wie die IR-Spektren zeigen, ist die  $C\equiv C$ -Schwingung des Cyclooctins durch Komplexierung am Metallatom von 2215 auf 2060 (2), 2085 (3) und 2035/cm (4) erniedrigt. Versetzte man die drei Komplexe mit Tetracyclon in Benzol, so isolierte man nach chromatographischer Aufarbeitung in jeweils nahezu quantitativer Ausbeute das Cyclooctin/Tetracyclon-Addukt 5<sup>8)</sup>.



Dieses Ergebnis sowie die IR-Spektren schließen für 3 und 4 Cyclobutadien-Strukturen aus und bestätigen für 2, 3 und 4 die Struktur von Cyclooctin- $\pi$ -Komplexen.

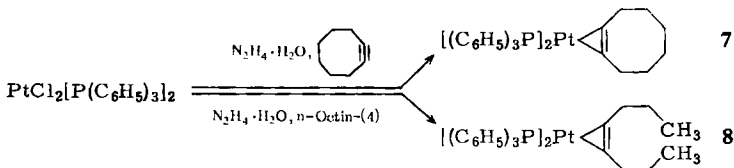
Mit einer Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in Äther reagierte Cyclooctin dagegen nicht unter Komplexbildung, sondern unter Addition an die Dreifachbindung zu 6, dessen Struktur durch das IR-Spektrum bewiesen wurde ( $C-Hg$ -Schwingung bei 555/cm<sup>9)</sup> und  $C=C$ -Schwingung bei 1615/cm).



n-Octin-(4) reagierte selbst in siedendem Tetrahydrofuran nicht mit Quecksilber(II)-chlorid.

### Reaktionen mit Platinkomplexen

Gab man Cyclooctin im Überschuß zu einer äthanolischen Suspension von Platin-(II)-chlorid-bis-triphenylphosphin<sup>10)</sup> mit Hydrazin<sup>11)</sup>, so fiel schon in der Kälte der Platin-cyclooctin-Komplex 7<sup>12)</sup> in 73 proz. Ausbeute aus. Der analoge Komplex 8 mit n-Octin-(4) wurde dagegen erst nach Erhitzen der Reaktionslösung in einer Ausbeute von 48% erhalten.



<sup>8)</sup> G. Wittig und R. Pohlke, Chem. Ber. **94**, 3276 (1961).

<sup>9)</sup> Vgl. K. Brodersen, Chem. Ber. **90**, 2705 (1957).

<sup>10)</sup> K. A. Jensen, Z. anorg. Chem. **229**, 242 (1936).

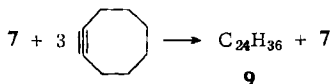
<sup>11)</sup> I. Chatt, B. L. Shaw und A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3269.

<sup>12)</sup> T. L. Gilchrist, F. J. Graveling und C. W. Rees, Chem. Commun. **1968**, 821, stellten 7 auf anderem Wege dar. In der vorliegenden Arbeit wurde der Komplex 7 unabhängig zu dieser Veröffentlichung präpariert.

Während der Cyclooctin-Komplex **7** sich erst bei 205–207° zersetzt und in Benzol. Lösung nicht dissoziiert, zeigt der analoge n-Octin-(4)-Komplex **8** einen Zers.-P. von 118°, verliert bei Raumtemperatur n-Octin-(4) und liegt in Benzol dissoziiert vor. Die Strukturen **7** und **8** wurden durch spektroskopische Daten gesichert, in den IR-Spektren beider Komplexe ist die C≡C-Schwingung bis auf 1810/cm erniedrigt. **7** ergab auch in der Siedehitze mit Tetracyclon in Benzol kein Addukt **5**.

Die elektronendrückenden Phosphin-Liganden führen bei **7** eine Ladungsverschiebung vom Metall zum Alkin herbei, dessen sp-Kohlenstoffatome durch Elektronenaufnahme sp<sup>2</sup>-Charakter annehmen. Hier dominiert also die Rückgabebindung, während bei den Cyclooctin-Komplexen der 1. Nebengruppe die Donorbindung überwiegt, bei der die π-Molekülorbitale des Cyclooctins Ladung in die leeren Orbitale des Metalls überführen. Das Bromid-Ion als Gegenligand übernimmt die überschüssige Ladung vom Metall-Ion.

Läßt man Cyclooctin bei 75° in äquimolarer Menge auf den in Benzol gelösten Platin-Komplex **7** einwirken, so kann in 72proz. Ausbeute durch präparative Schichtchromatographie ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 90–91° isoliert werden, dem die Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>36</sub> (**9**) eines Trimeren des Cyclooctins zukommt. Das Trimere **9** weist andere Eigenschaften auf als das Tris-hexamethylen-benzol **1**. Der Komplex **7** läßt sich nach der Reaktion in 73proz. Ausbeute zurückgewinnen.



Gibt man Cyclooctin in zehnfachem Überschuß zu dem Platin-Komplex **7**, so werden neben 32% des Trimeren **9** 40% Tris-hexamethylen-benzol **1** isoliert. Auch ein zehnfacher Überschuß an Cyclooctin, mit Bis-triphenylphosphin-Platin-acenaphthylen<sup>11)</sup> umgesetzt, ergibt 30% **9** neben 44% **1**. Acenaphthylen kann zurückgewonnen werden, **7** ist in 70proz. Ausbeute entstanden. Die Bildung von **9** erfolgt also durch Katalyse von **7**.

### Strukturaufklärung des Trimeren **9**

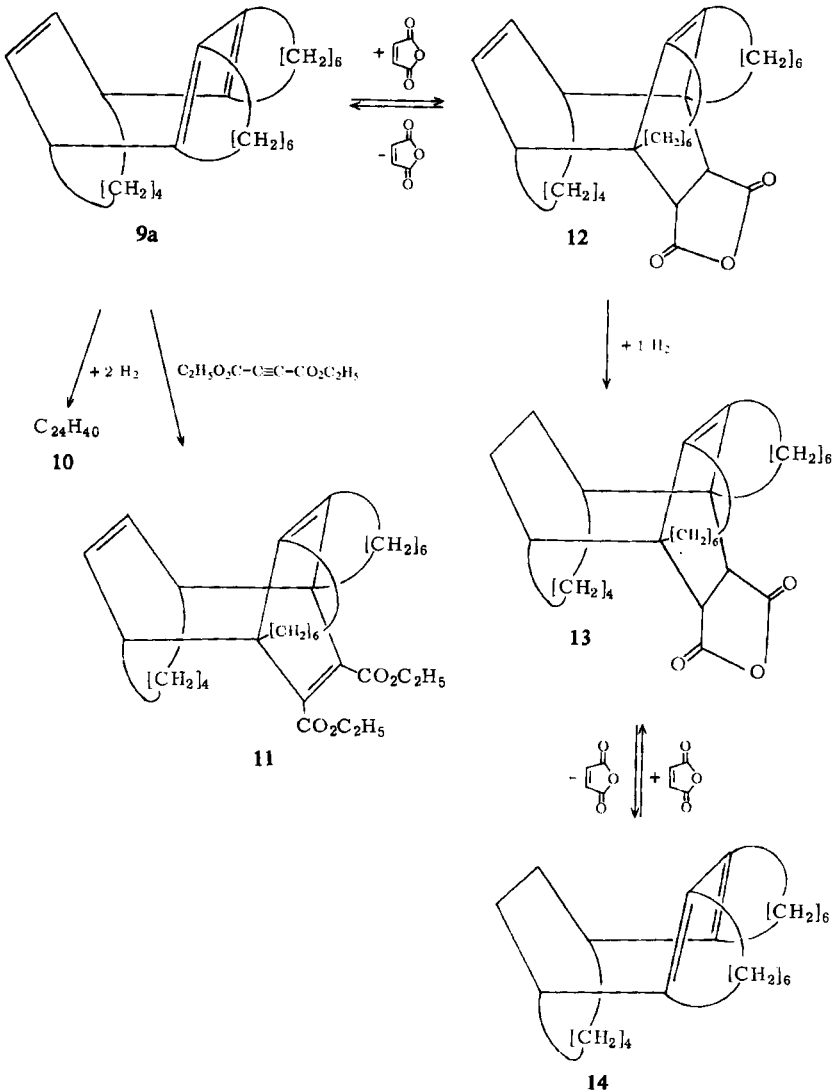
Das Trimere **9** addiert Brom und entfärbt Kaliumpermanganat schon in der Kälte. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, und mit Tetranitromethan tritt Rotfärbung ein. Die Ozonolyse sowie der Abbau mit Kaliumpermanganat und Na/K-Legierung bringen nur undefinierte Zersetzungsprodukte.

Das NMR-Spektrum des Trimeren weist ein Multiplett bei  $\tau$  4.25 (2 olefinische Protonen) auf sowie Signale für allylständige und Methylen-Protonen, deren Zahlenverhältnis nicht exakt zu ermitteln ist. Das UV-Spektrum spricht für ein substituiertes, in Konjugation stehendes Dien ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Hexan}}$  275 nm,  $\log \epsilon$  3.70).

Das Raman-Spektrum zeigt zwei Banden bei 1650 und 1587/cm, was für ein substituiertes, konjugiertes Dien spricht, aber nicht im zu erwartenden Intensitätsverhältnis 1:10, sondern im Verhältnis 2:10. Der schwächeren Bande (1650/cm) des konjugierten Diens hat sich die Bande einer dritten, unsubstituierten Doppelbindung überlagert, die im Achtring ebenfalls bei 1650/cm erscheint und deren Intensität etwa ein Zehntel der starken Bande des Diens (1587/cm) beträgt<sup>13)</sup>.

<sup>13)</sup> Herrn Prof. Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, danken wir herzlich für Aufnahme und Diskussion der Raman-Spektren.

Bei der Hydrierung nimmt das Trimere zwei Mol Wasserstoff auf. Das nicht kristallisierende Hydrierungsprodukt **10** weist im NMR-Spektrum keine olefinischen Protonen mehr auf und zeigt im UV-Spektrum nur noch Endabsorption. Mit Acetylenedicarbonsäure-diäthylester und Maleinsäureanhydrid bildet das Trimere die 1:1-Addukte **11** und **12**, deren NMR-Spektren noch zwei olefinische Protonen anzeigen. Folgende Struktur **9a** mit einem überbrückten 1.3.6-Cyclooctatrien-Grundgerüst steht mit den vorhandenen Ergebnissen in Einklang:



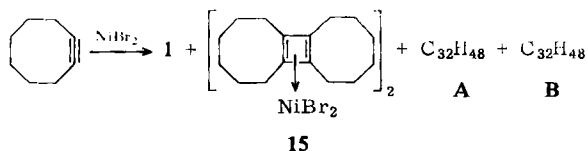
Das Maleinsäureanhydrid-Addukt **12**, das bei der Thermolyse wiederum **9** zurückbildet, nimmt bei der Hydrierung ein Mol Wasserstoff auf. Das hydrierte Addukt **13**

zeigt im NMR-Spektrum keine olefinischen Protonen mehr an. Unterwirft man **13** der Thermolyse, so läßt sich in 80proz. Ausbeute ein Kohlenwasserstoff **14** vom Schmp. 79° gewinnen, der zwei Wasserstoffatome mehr besitzt als das Trimere **9**. Das NMR-Spektrum von **14** weist keine olefinischen Protonen mehr auf und das UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{Hexan}}$  273 nm,  $\log \epsilon$  3.73) ähnelt dem von **9**. Setzt man den Kohlenwasserstoff **14** mit Maleinsäureanhydrid um, so erhält man wiederum das hydrierte Addukt **13**. So wurde gezeigt, daß das Trimere **9** drei Doppelbindungen besitzt. Die isolierte Doppelbindung wurde durch Hydrierung des Adduktes **12** nachgewiesen, das Diensystem durch Diels-Alder-Reaktion des Kohlenwasserstoffs **14**.

Bei der Bildung des Trimeren **9** am Platin-Komplex **7** hat eine Wasserstoff-Wanderung stattgefunden. Eine Klärung des Bildungsmechanismus des Trimeren dürfte kaum möglich sein, da Übergangsmetall und Ringspannung unübersichtliche Reaktionen begünstigen.

### Die Tetrameren A und B des Cyclooctins

Bei der Umsetzung von Cyclooctin mit Nickelbromid in Tetrahydrofuran/Wasser hatten *Wittig* und *Fritze*<sup>14)</sup> neben 85% Tris-hexamethylen-benzol **1** den Cyclobutadien-Komplex **15** (9%) isoliert. Bei der Nacharbeitung ließen sich aus der Mutterlauge durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel noch zwei Kohlenwasserstoffe in jeweils 3proz. Ausbeute gewinnen, die sich als Tetramere **A** und **B** des Cyclooctins erwiesen.



Da man Hinweise auf das intermediäre Auftreten eines Cyclobutadien-Derivates erwartete<sup>15)</sup>, begann man mit der Strukturaufklärung der Tetrameren **A** und **B**. Beide Isomeren ähneln sich in ihrem chemischen Verhalten. Sie entfärben Brom und Kaliumpermanganat und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Hydrierung bringt die Aufnahme von jeweils einem Mol Wasserstoff, im Falle des Tetrameren **A** kann ein kristallines Produkt gewonnen werden, das mit Tetrannitromethan noch Rotfärbung zeigt. Mit Na/K-Legierung, Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen reagieren die Tetrameren nicht. Erhitzt man **A** und **B** 45 Min. auf 400°, so tritt fast vollständige Zersetzung ein. **1** kann nicht nachgewiesen werden.

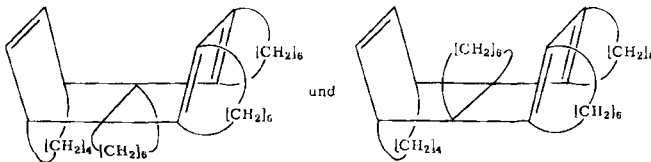
Auch die spektroskopischen Daten der beiden Tetrameren sind sehr ähnlich. Die NMR-Spektren weisen Signale für Methylen- und allylständige Protonen auf, deren Zahlenverhältnisse nicht zu ermitteln sind. Bei  $\tau$  4.25 tritt ein Multiplet auf (2 olefinische Protonen). Ebenso wie beim Trimeren **9** hat also bei beiden Tetrameren eine Wasserstoff-Wanderung stattgefunden. Die UV-Spektren mit Maxima bei 258 nm ( $\log \epsilon$  4.21) (**A**) bzw. 260 nm ( $\log \epsilon$  4.24) (**B**) weisen auf ein konjugiertes Dien-System hin. Auch die Raman-Spektren sprechen für ein Dien-System, das in

<sup>14)</sup> G. Wittig und P. Fritze, Liebigs Ann. Chem. 712, 79 (1968).

<sup>15)</sup> Bei der Bildung des tetrameren Cyclohexins werden Cyclobutadien-Zwischenstufen diskutiert. Vgl. G. Wittig und U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963).

Richtung eines *trans*-Diens verdrillt ist<sup>13)</sup>, was das inerte Verhalten der Isomeren gegenüber Dienophilen erklärt. Die IR-Spektren zeigen die schwachen Absorptionen einer C=C- und einer =C-H-Schwingung. Die Hydrierungsprodukte von **A** und **B** weisen im NMR-Spektrum keine olefinischen Protonen mehr auf.

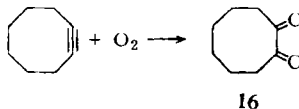
Für die Tetrameren **A** und **B** können folgende Strukturen vorgeschlagen werden, die zwar mit den experimentellen Befunden übereinstimmen, jedoch keineswegs gesichert sind:



Eine Zuordnung der Strukturen ist daher nicht möglich.

### Reaktion mit Sauerstoff

Leitete man Sauerstoff 48 Stdn. durch eine Lösung von Cyclooctin in Petroläther, so bildete sich Cyclooctan-dion-(1.2) (**16**).



**16** wurde als Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] isoliert, das in Mischung mit einem Vergleichspräparat<sup>16)</sup> keine Depression des Schmelzpunktes zeigte.

Während *n*-Alkine mit Sauerstoff in  $\alpha$ -Stellung zur Dreifachbindung unter Bildung von Hydroperoxiden reagieren können<sup>17)</sup>, ist die Entstehung von 1.2-Diketonen offenbar typisch für gespannte Cycloalkine<sup>18)</sup>.

S. F. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Stipendiums.

### Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen mit Cyclooctin wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. — Für die präparative Schichtchromatographie wurde Kieselgel GF 254 n. Stahl verwendet. — Die Schmelzpunkte sind korrigiert. — Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Modell 21, die NMR-Spektren mit einem Spektrometer Varian A 60, die UV-Spektren mit einem UV-Spektralphotometer Leitz-Unicam SP 800 aufgenommen. — Die Molekulargewichte wurden nach der osmotrischen Methode mit einem Vapor-Pressure Osmometer, Modell 301 A der Mechrolab. Inc., bestimmt.

*Thermische Beständigkeit von Cyclooctin:* Eine Lösung von 1.08 g (10 mMol) *Cyclooctin* in 5 ccm Benzol wurde im abgeschmolzenen Schlenk-Rohr 48 Stdn. auf 170° erhitzt. Man nahm mit Benzol auf und ließ die eine Hälfte der Lösung mit 0.768 g (2 mMol) *Tetracyclon* 10 Stdn. bei 70° reagieren. Es konnten 0.209 g (0.45 mMol; 9%) *Tetracyclon*/*Cyclooctin*-Addukt **5**<sup>8)</sup> (Mischprobe) isoliert werden. Aus der anderen Hälfte der Lösung wurden durch

<sup>16)</sup> A. C. Cope, A. Fournier und H. E. Simmons jr., J. Amer. chem. Soc. **79**, 3905 (1957).

<sup>17)</sup> D. E. van Sickle, J. Amer. chem. Soc. **89**, 967 (1967).

<sup>18)</sup> Vgl. A. Krebs und H. Kimling, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 761.

präparative Schichtchromatographie (Petroläther 30–40°) 0.236 g (0.72 mMol; 44%) *Tris-hexamethylen-benzol* 1<sup>3)</sup> (Mischprobe) isoliert. An der Front lief ein untrennbares Gemisch, das laut Massenspektrum höherzählige Oligomere des Cyclooctins enthält.

*Cyclooctin und Nickel(0)-bis-acrylnitril*: Zu einer Suspension von 1.64 g (10 mMol) *Nickel(0)-bis-acrylnitril*<sup>4)</sup> in Äther wurden bei –78° 0.54 g (5 mMol) *Cyclooctin* getropft. Unter Ausscheidung von Nickel erfolgte sofortige Reaktion. Nach Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Äthanol wurden 0.49 g (1.51 mMol; 91%) *Tris-hexamethylen-benzol* 1 (Mischprobe) isoliert.

#### *Cyclooctin und Kupfer(I)-bromid*

a) *In äquimolarer Menge*: Man suspendierte 1.434 g (10 mMol) *Kupfer(I)-bromid* in 10 ccm Petroläther (60–70°) und gab bei Raumtemp. 1.08 g (10 mMol) *Cyclooctin* hinzu. Nach 3stdg. Rühren wurde mit Petroläther (60–70°) aufgenommen und daraus umkristallisiert. Man isolierte 1.22 g (4.86 mMol; 48%) *1:1-Komplex 2* vom Schmp. 131°. IR (KBr): 2060/cm (erniedrigte Schwingung der Dreifachbindung). — NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 7.9–8.5 (m), 7.4–7.8 (m) im Verhältnis 8 : 4. In Benzol liegt **2** dimer vor (osmometr.).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>·CuBr (251.6) Ber. C 38.18 H 4.81 Br 31.76 Gef. C 38.26 H 4.84 Br 31.73

b) *Im Überschuß*: 0.717 g (5 mMol) *Kupfer(I)-bromid*, suspendiert in Petroläther (60–70°), ergaben mit 2.7 g (25 mMol) *Cyclooctin* nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. 1.23 g (3.42 mMol; 68%) *2:1-Komplex 3* vom Schmp. 110–120° (Petroläther 60–70°). IR (KBr): 2085/cm (erniedrigte Schwingung der Dreifachbindung). — NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 7.9–8.5 (m), 7.4–7.8 (m) im Verhältnis 16 : 8. In Benzol liegt **3** dissoziiert vor (osmometr.).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>·CuBr (359.8) Ber. C 53.41 H 6.72 Gef. C 53.45 H 6.84

*Cyclooctin und Gold(I)-bromid*: 0.277 g (1 mMol) *Gold(I)-bromid*, suspendiert in Petroläther (30–40°), ergaben mit 0.54 g (5 mMol) *Cyclooctin* nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. 0.145 g (0.29 mMol; 29%) *2:1-Komplex 4* vom Zers.-P. 135–143° (Petroläther 30–40° unter Lichtausschluß). IR (KBr): 2035/cm (erniedrigte Schwingung der Dreifachbindung). — NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 7.8–8.4 (m), 7.2–7.6 (m) im Verhältnis 16 : 8. In Benzol liegt **4** dissoziiert vor (osmometr.).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>·AuBr (493.3) Ber. C 38.96 H 4.90 Au 39.94 Br 16.20  
Gef. C 38.97 H 5.06 Au 39.72 Br 16.08

*Umsetzung der Komplexe 2, 3 und 4 mit Tetracyclon*: 0.1 mMol **2, 3** oder **4**, gelöst in Benzol, wurden 15 Stdn. mit jeweils 0.115 g (0.3 mMol) *Tetracyclon* erhitzt. In nahezu quantitat. Ausbeute ließ sich das *Tetracyclon/Cyclooctin-Addukt 5* (Mischprobe) durch präparative Schichtchromatographie (Benzol) isolieren.

*Cyclooctin und Quecksilber(II)-chlorid*: Zu 1.355 g (5 mMol) *Quecksilber(II)-chlorid*, gelöst in 10 ccm absol. Äther, wurden bei Raumtemp. 1.08 g (10 mMol) *Cyclooctin* gegeben. Nach 12 Stdn. fielen farblose Kristalle vom Schmp. 93° (Äther) aus. Ausb. 0.998 g (2.63 mMol; 52%) *Additionsprodukt 6*. IR (Nujol): 1615 (Doppelbindung) und 555/cm (C–Hg-Schwingung)<sup>9)</sup>. — NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.2–8.5 (m), 7.2–7.6 (m) im Verhältnis 8 : 4.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Hg (379.7) Ber. C 25.31 H 3.19 Cl 18.68

Gef. C 25.38 H 3.14 Cl 18.53 Mol.-Gew. 386 (osmometr. in Benzol)

*Darstellung der Platin-Komplexe 7 und 8*: Zu 0.5 g (0.63 mMol) *Platin(II)-chlorid-bis-triphenylphosphin*<sup>10)</sup>, suspendiert in 10 ccm Äthanol, wurden 0.5 ccm (10.1 mMol) *Hydrazinhydrat* gegeben<sup>11)</sup>.



a) *Darstellung von 7*: Nach Filtrieren gab man zu der Lösung bei Raumtemp. 0.216 g (2 mMol) *Cyclooctin*, wobei ein Niederschlag ausfiel. Es wurde noch 10 Min. gerührt, abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Ausb. 0.382 g (0.46 mMol; 73%). Nach Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) hatte der *Platin-cyclooctin-Komplex 7* den Zers.-P. 205–207°. IR (Nujol): 1810/cm (erniedrigte Schwingung der Dreifachbindung). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  8.2–8.5 (m), 7.7–8.0 (m) und 2.4–3.1 (m) im Verhältnis 8 : 4 : 30.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$  (827.9) Ber. C 63.84 H 5.11

Gef. C 63.90 H 5.32 Mol.-Gew. 797 (osmometr. in Benzol)

b) *Darstellung von 8*: Nach Filtrieren gab man zu der Lösung 0.22 g (2 mMol) *n-Octin-(4)* und erwärmte auf 80°. Dann wurde auf 0° gekühlt; es fiel ein gelber, amorpher Niederschlag aus, der nach Waschen mit Wasser, Äthanol und Petroläther den Zers.-P. 118° hatte. Ausb. 0.252 g (0.30 mMol; 48%). Beim Umkristallisieren zersetzt sich der Komplex **8**. IR (Nujol): 1810/cm (erniedrigte Schwingung der Dreifachbindung). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  7.5–8.5 (m) und 2.4–3.1 (m) im Verhältnis 14 : 30. **8** dissoziiert in Benzol (osmometr.).

$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pt}$  (829.9) Ber. C 63.68 H 5.35 Gef. C 64.42 H 5.57

#### *Darstellung des Trimeren 9*

a) *Durch Umsetzung in äquimolarer Menge*: Man gab 0.216 g (2 mMol) *Cyclooctin* zu einer Lösung von 1.65 g (2 mMol) *Platin-cyclooctin-Komplex 7* in 20 ccm absol. Benzol und erhitzte 10 Stdn. auf 75°. Durch präparative Schichtchromatographie (Petroläther 30–40°) wurden 0.156 g (0.48 mMol; 72%) *Trimeres 9* vom Schmp. 90–91° (Methanol) isoliert. Durch Eluieren der Startzone mit Äther konnten 1.22 g (1.47 mMol; 73%) *Platin-cyclooctin-Komplex 7* (Mischprobe) zurückgewonnen werden. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1650 (Doppelbindung) und 3015/cm (olefinische Wasserstoffe). — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  7.4–8.7 (m) und 4.1–4.4 (m) im Verhältnis 34 : 2. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 275 nm (3.70). — Raman-Spektrum<sup>13</sup>: 1650 und 1587/cm (Intensitätsverhältnis 2:10, isolierte Einfachbindung und konjugiertes Dien überlagert).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}$  (324.5) Ber. C 88.82 H 11.18

Gef. C 89.10 H 10.98 Mol.-Gew. 324 (MS)

b) *Durch Umsetzung im Überschuß*: 4.32 g (40 mMol) *Cyclooctin* wurden mit einer Lösung von 3.312 g (4 mMol) *Platin-cyclooctin-Komplex 7* in 80 ccm absol. Benzol 5 Tage im abgeschmolzenen Schlenk-Rohr auf 75° erhitzt. Nach präparativer Schichtchromatographie (Petroläther 30–40°) wurden 1.382 g (4.26 mMol; 32%) *Trimeres 9* (Mischprobe) und 1.728 g (5.33 mMol; 40%) *Tris-hexamethylen-benzol 1* (Mischprobe) isoliert.

c) *Durch Umsetzung mit Bis-triphenylphosphin-Platin-acenaphthylen*: 2.16 g (20 mMol) *Cyclooctin* wurden in 40 ccm absol. Benzol 5 Tage im abgeschmolzenen Schlenk-Rohr mit 1.744 g (2 mMol) *Bis-triphenylphosphin-Platin-acenaphthylen*<sup>11</sup> auf 80° erhitzt. Nach Verjagen des Solvens wurden durch präparative Schichtchromatographie (Petroläther 30–40°) 0.676 g (2.06 mMol; 30%) *Trimeres 9* und 0.95 g (2.77 mMol; 44%) *Tris-hexamethylen-benzol 1* (Mischprobe) isoliert. Acenaphthylen konnte zurückgewonnen werden. Es wurden 1.21 g (1.4 mMol; 70%) *Platin-Komplex 7* mit Äther eluiert (Mischprobe).

#### **Strukturaufklärung des Trimeren 9**

a) *Hydrierung*: 0.162 g (0.5 mMol) *Trimeres 9* wurden in 20 ccm Eisessig 2 Stdn. über Pd/Aktivkohle (10%) in einer Mikrohydrierapparatur hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Verjagen des Solvens wurden 0.143 g (0.43 mMol; 86%) eines zähen, nicht kristallisierenden Öles erhalten, das laut Dünnschichtchromatogramm (Petroläther

30–40°) einheitlich war. IR (Film): keine Absorption der Doppelbindung und der olefinischen Wasserstoffe. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  7.7–8.9 (m). — UV (Cyclohexan): Endabsorption.

Mol.-Gew. (C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>): Ber. 328.3 Gef. 328 (MS)

b) *Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester*: 0.162 g (0.5 mMol) *Trimeres 9* wurden mit 1.5 g (8.8 mMol) *Acetylendicarbonsäure-diäthylester* 5 Min. auf 180° erhitzt. Man ließ einen Tag bei Raumtemp. stehen, destillierte überschüss. Ester ab und isolierte durch präparative Schichtchromatographie (Benzol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1) 0.2 g (0.4 mMol; 80%) eines nicht kristallisierenden Öles. IR (Film): 3010 (olefinische Wasserstoffe) und 1715/cm (Ester). — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  7.2–9.2 (m), 6.15–7.65 (q) und 4.1–4.5 (m) im Verhältnis 40 : 4 : 2.

Mol.-Gew. (C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>): Ber. 494.7 Gef. 494 (MS)

c) *Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid*: 0.38 g (1.17 mMol) *Trimeres 9* wurden mit 0.49 g (5 mMol) *Maleinsäureanhydrid* in 5 ccm Benzol 10 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Aufnahme mit Äther und Ausschütteln von überschüss. Maleinsäureanhydrid mit Wasser isolierte man durch präparative Schichtchromatographie (Petroläther 60–70°/Benzol) 0.345 g (0.81 mMol; 69%) *Maleinsäureanhydrid-Addukt 12* vom Zers.-P. 160–161° (Äther). IR (KBr): 1645 (Doppelbindung), 1780 und 1860 (Säureanhydrid) und 3015/cm (olefinische Wasserstoffe). — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  6.7–8.8 (m) und 4.0–4.3 (m) im Verhältnis 36 : 2.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> (422.6) Ber. C 79.58 H 9.06

Gef. C 79.62 H 8.90 Mol.-Gew. 423 (osmometr. in Benzol)

Erhitzte man **12** 20 Min. unter Stickstoff auf 170°, so konnte in 86proz. Ausbeute wieder *Trimeres 9* gewonnen werden (Mischprobe).

d) *Hydrierung des Maleinsäureanhydrid-Adduktes 12*: 0.1 g (0.23 mMol) *Maleinsäureanhydrid-Addukt 12* in 15 ccm Eisessig wurde in einer Mikrohydrierapparatur 2 Stdn. über Pd/Aktivkohle (10%) hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Verjagen des Solvens isolierte man 0.086 g (0.20 mMol; 86%) *hydriertes Addukt 13* vom Zers.-P. 134° (Äther). IR (Nujol): 1780 und 1860/cm (Säureanhydrid). — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  7.6–8.6 (m) und 6.9 (s) im Verhältnis 38 : 2.

C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (424.6) Ber. C 79.20 H 9.49

Gef. C 79.25 H 9.37 Mol.-Gew. 424 (MS)

e) *Thermolyse des hydrierten Adduktes 13*: 0.113 g (0.26 mMol) *hydriertes Addukt 13* wurden unter Stickstoff 20 Min. auf 150° erhitzt, wobei *Maleinsäureanhydrid* absublimierte (Mischprobe). Durch präparative Schichtchromatographie (Petroläther 60–70°) konnten 0.068 g (0.21 mMol; 80%) *Kohlenwasserstoff 14* vom Schmp. 79° (Methanol) isoliert werden. NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  7.4–8.8 (m). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 273 nm (3.73).

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub> (326.6) Ber. C 88.27 H 11.73

Gef. C 88.35 H 11.48 Mol.-Gew. 326 (MS)

Setzte man den *Kohlenwasserstoff 14* mit *Maleinsäureanhydrid* um, so konnte nach üblicher Aufarbeitung das *hydrierte Addukt 13* in 82proz. Ausb. gewonnen werden (Mischprobe, identische IR-Spektren).

*Die Tetrameren A und B des Cyclooctins*: 43.6 g (0.2 Mol) wasserfreies *Nickel(II)-bromid*<sup>19)</sup> wurden in 1000 ccm absol. Tetrahydrofuran/12.5 ccm (0.70 Mol) Wasser gelöst<sup>14)</sup>. Zur siedenden Lösung tropfte man innerhalb von 30 Min. 27 g (0.25 Mol) *Cyclooctin*. Dann entfernte man das Solvens i. Vak. und extrahierte den Rückstand mit Petroläther (30–40°). Nach Abziehen des Petroläthers i. Vak. wurde aus Äthanol umkristallisiert. Man isolierte

<sup>19)</sup> J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **88**, 26 (1934).

22.95 g (70.8 mMol, 85%) *Tris-hexamethylen-benzol 1* (Mischprobe). Aus der Mutterlauge konnten durch präparative Schichtchromatographie (Petroläther 30–40°) zwei *Kohlenwasserstoffe A* und *B* vom Schmp. 157° bzw. 171° in einer Ausb. von 0.702 g *A* (1.62 mMol; 2.6%) und 0.837 g *B* (1.93 mMol; 3.1%) gewonnen werden.

Tetramerer *A*:  $C_{32}H_{48}$  (432.7) Ber. C 88.82 H 11.18  
Gef. C 88.85 H 11.16 Mol.-Gew. 432 (MS)

IR (Nujol): 1635 (Doppelbindung) und 3015/cm (olefinische Wasserstoffe). — NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  7.5–9.0 (m) und 4.3–4.8 (m) im Verhältnis 46 : 2. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 258 (4.21), Schultern bei 250 und 267 nm. — Raman-Spektrum<sup>13</sup>): 1642 und 1634/cm (Dien-System ca. 60° aus *s-cis*-Lage herausgedreht).

Tetramerer *B*:  $C_{32}H_{48}$  (432.7) Ber. C 88.82 H 11.18  
Gef. C 88.80 H 11.23 Mol.-Gew. 432 (MS)

IR (Nujol): 1635 (Doppelbindung) und 3010/cm (olefinische Wasserstoffe). — NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  7.5–9.1 (m) und 4.4–4.8 (m) im Verhältnis 46 : 2. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 260 (4.24), Schultern bei 253 und 268 nm. — Raman-Spektrum<sup>13</sup>): 1663 (schwach; isolierte Doppelbindung) und 1634/cm (stark; Dien-System ca. 45° aus der *s-cis*-Lage herausgedreht).

*Hydrierung der Tetrameren*: 0.08 g (0.18 mMol) *Tetramerer A* wurden in 15 ccm Essigester gelöst, 50 ccm Eisessig zugesetzt und 24 Stdn. über Pt/Aktivkohle (10%) hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Verjagen des Solvens wurden 0.062 g (0.14 mMol; 77%) *hydriertes A* vom Schmp. 170° (Äther/Methanol) gewonnen. NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  7.2–9.0 (m). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 275 nm (3.30). — Raman-Spektrum<sup>13</sup>): 1659 und 1646/cm (Dien-System ca. 70° aus der *s-cis*-Lage herausgedreht).

$C_{32}H_{50}$  (434.7) Ber. C 88.38 H 11.60  
Gef. C 88.31 H 11.63 Mol.-Gew. 434 (MS)

Bei einem analogen Ansatz mit dem *Tetrameren B* wurde ein nicht kristallisierendes Öl isoliert (79 mg; 0.18 mMol; 98%), das sich dünnschichtchromatographisch (Petroläther 30–40°) als nicht einheitlich erwies, wegen der geringen Unterschiede in den  $R_F$ -Werten jedoch nicht zu trennen war. NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  7.6–8.9 (m). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 267 nm (3.58).

Mol.-Gew. ( $C_{32}H_{50}$ ): Ber. 434.4 Gef. 434 (MS)

*Cyclooctin und Sauerstoff*: In eine Lösung von 0.5 g (4.6 mMol) *Cyclooctin* in 10 ccm Petroläther (60–70°) wurde 2 Tage *Sauerstoff* bei Raumtemp. eingeleitet, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Die Reaktionslösung wurde mit Petroläther (60–70°) aufgenommen und halbiert. Die eine Hälfte ergab mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin 0.34 g (0.68 mMol; 30%) *Cyclooctan-dion-(1.2)-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* (Essigester/Äthanol) (Mischprobe, identische IR-Spektren)<sup>16</sup>. Die andere Hälfte wurde mit 1.5 g (3.9 mMol) *Tetracyclon* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch präparative Schichtchromatographie (Petroläther 60–70°/Benzol) wurden 480 mg (1.03 mMol; 45%) *Tetracyclon|Cyclooctin-Addukt 5* (Mischprobe) isoliert.