

## Die Bildung von 9,10-Didehydrotribenzo[*a,c,e*]cycloocten

Hansjörg Gugel und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

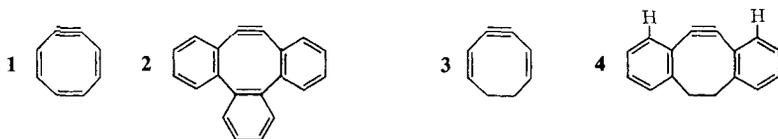
Eingegangen am 16. Juli 1979

Der experimentelle Zugang zu dem hochgespannten und hochreaktiven Cycloalkin **2** wird auf drei verschiedenen Wegen vollzogen. **2**, das als Dehydrocyclooctatetraen-System aufgefaßt werden kann, hat in  $10^{-3}$  M Lösung bei  $-60^{\circ}\text{C}$  eine mittlere Lebensdauer von  $\frac{1}{2}$  h. Die Isolierung und spektroskopische Charakterisierung von verschiedenen Abfangprodukten und anderen im Rahmen der drei Synthesen erhaltenen benzoanellierten Achtringverbindungen (**5**–**27**) wird beschrieben.

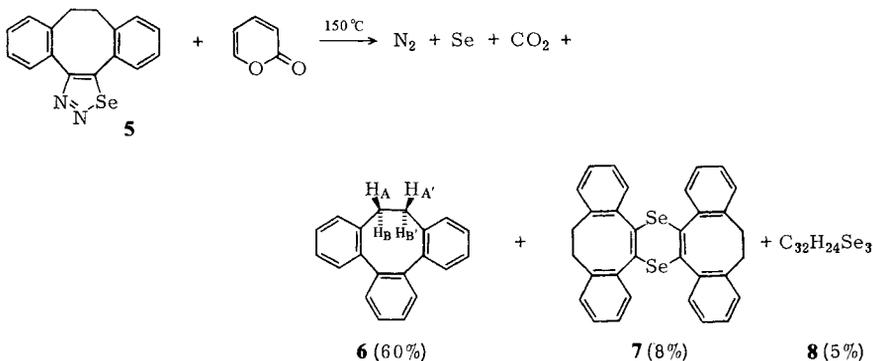
### Formation of 9,10-Didehydrotribenzo[*a,c,e*]cyclooctene

The highly strained and highly reactive cycloalkyne **2** is accessible by three different methods. **2**, which may be considered as a dehydrocyclooctatetraene system, has in  $10^{-3}$  M solution at  $-60^{\circ}\text{C}$  a half-life period of half an hour. The isolation and spectroscopic characterization of several trapping products and of other benzoanellated eight-ring compounds (**5**–**27**) obtained in the three syntheses of **2** are discussed.

Vor einigen Jahren wurde die intermediäre Existenz von Cyclooctatrienin **1** bewiesen<sup>1,2</sup>. Die Verbindung läßt sich als extrem gespanntes cyclisches Alkin auffassen und zudem als möglicherweise ebenes 8  $\pi$ -Elektronensystem mit antiaromatischer Destabilisierung. Bei der Anellierung von drei Benzolringen, wie in Verbindung **2**, sollte die planare Einstellung erschwert sein. Außerdem ist durch die Abschirmung der Dreifachbindung (als reaktivem Molekülzentrum) eine kinetische Stabilisierung zu erwarten. Das zeigt der Vergleich von 1,5-Cyclooctadien-3-in (**3**)<sup>3</sup> und der entsprechenden benzokondensierten Verbindung 5,6-Dihydro-11,12-didehydrodibenzo[*a,e*]cycloocten (**4**)<sup>4–7</sup>.



Bei den drei hier durchgeführten Synthesen von **2** dient jeweils 9,10-Dihydrotribenzo[*a,c,e*]cycloocten (**6**) als Ausgangsprodukt. **6** wird in der Literatur im Zusammenhang mit einer Abbaureaktion für Tetraphenylen beschrieben<sup>8</sup>. Wir haben **6** durch thermische Fragmentierung des 1,2,3-Selenadiazols **5**<sup>5</sup> in Gegenwart von  $\alpha$ -Pyron erhalten<sup>9</sup>.

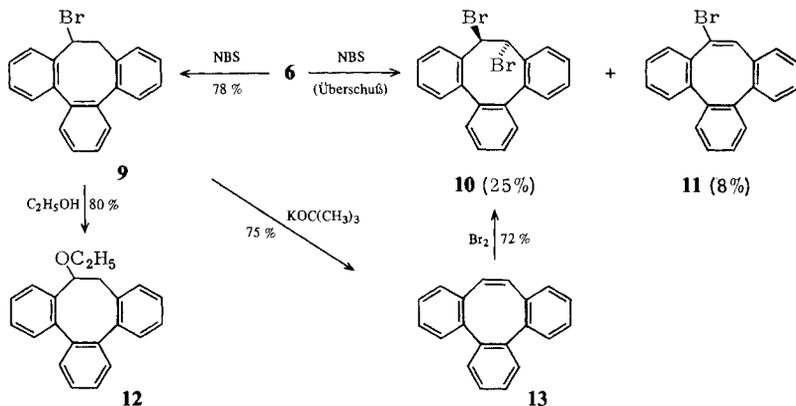


An Nebenprodukten entstehen in geringem Umfang das 1,4-Diselenin **7** und eine Verbindung **8** mit drei Selenatomen. Als Konstitutionen kommen für **8** vor allem Triselenpine oder Triselenole in Frage.

Der Kohlenwasserstoff **6** erweist sich als erstaunlich starres Molekül. 1,3,5-Cyclooctatrien selbst zeigt eine rasche Ringinversion, die erst bei tiefen Temperaturen ( $T_C = -141^\circ\text{C}$ ) eingefroren werden kann<sup>10</sup>). Durch Annullierung von ein oder zwei Benzolringen wird dieses Verhalten nicht wesentlich verändert<sup>11,12</sup>). Bei **6** beobachtet man dagegen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die aliphatischen Protonen ein AA'BB'-System, das selbst bei  $180^\circ\text{C}$  noch vorliegt. Als Ursache für die ganz unterschiedliche Energiebarriere bei der Ringinversion von **3** bzw. **6** kann man die sterische Behinderung der Ausbildung des planaren Übergangszustands durch die *o*-ständigen benzolischen Wasserstoffe in **6** annehmen.

### A) Einführung der Dreifachbindung durch Dehydrohalogenierung

Mit *N*-Bromsuccinimid erhält man aus **6** das Monobromid **9**. Es reagiert sehr leicht in Form von  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen. Bereits beim Versuch, **9** aus Ethanol umzukristallisieren, bildet sich der entsprechende Ethylether **12**.

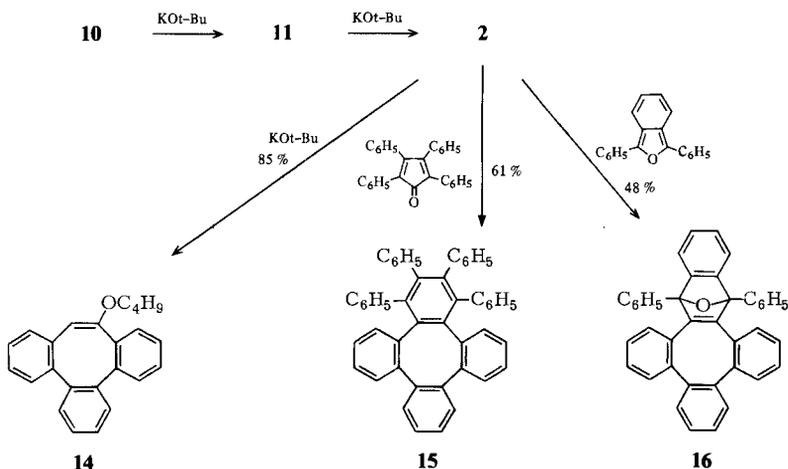


Die zweite Benzyl-Stellung läßt sich mit *N*-Bromsuccinimid nur unzureichend bromieren. Längeres Erhitzen von **6** in Gegenwart von *N*-Bromsuccinimid führt u. a. zum Bromolefin **11**.

Präparativ bewährt hat sich der Umweg über das mit Kalium-*tert*-butylat gebildete Olefin **13**, das Brom addiert. In der Dibromverbindung **10** ist die Ringinversion wie in **6** eingefroren.

Ein unmittelbarer Beweis ist durch das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum gegeben, das zwei Signale von gesättigten C-Atomen bei  $\delta = 57.9$  und  $63.3$  und 18 Signale für  $\text{sp}^2$ -C-Atome im Bereich  $127.6 \leq \delta \leq 141.9$  zeigt. **10** ist somit ein starres Molekül mit  $\text{C}_1$ -Konformation. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist außer dem Aromatenmultipllett bei  $7.0 \leq \delta \leq 7.8$  ein AB-System mit Schwerpunkt bei  $\delta = 5.5$  ( $^3J_{\text{AB}} = 9.7$  Hz) zu sehen, das die *trans*-Konfiguration bestätigt<sup>13</sup>.

Zur doppelten Dehydrobromierung von **10** wurde zunächst ein Versuch mit Triethylamin unternommen. Selbst bei mehrstündigem Erhitzen bleibt **10** unverändert. Kalium-*tert*-butylat reagiert dagegen bereits bei Raumtemperatur sehr heftig. Bei Anwendung eines großen Überschusses an Base (1:22) isoliert man in 85proz. Ausbeute den Enolether **14**. Beim Molverhältnis Dibromid: Base = 1:1.3 und  $-50^\circ\text{C}$  wird ein Teil von **10** zurückgewonnen, und neben **14** läßt sich als Zwischenstufe das Bromolefin **11** isolieren. Dieses Verhalten legt zwar das intermediäre Auftreten des Cycloalkins **2** nahe, ist jedoch kein strenger Beweis, da neben dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus für die Bildung von **14** die Beteiligung einer nucleophilen Substitution auf der Stufe **10** (oder weniger wahrscheinlich auf der Stufe **11**) nicht ausgeschlossen werden kann. Wir haben daher unter Verwendung eines Molverhältnisses Dibromid: Base = 1:7.5 Tetraphenylcyclopentadienon bzw. Diphenylisobenzofuran zugesetzt.

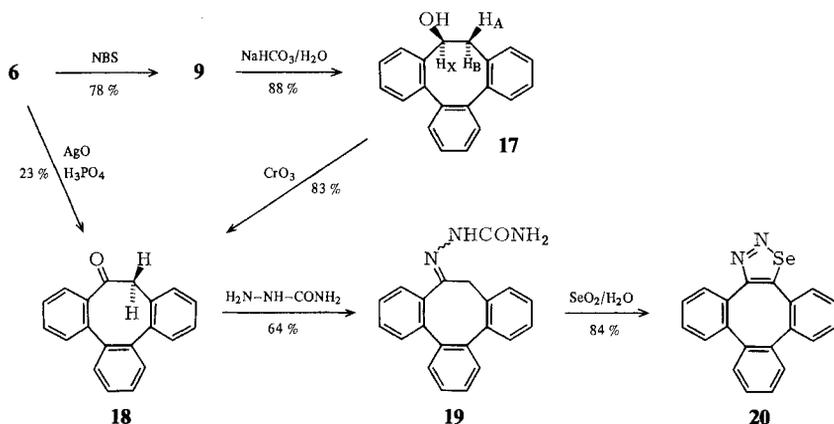


Die isolierten Abfangprodukte **15** und **16** beweisen die intermediäre Anwesenheit von **2**. Mit steigender Konzentration an „Fänger-molekülen“ wird die Bildung des Enolethers **14** ganz zurückgedrängt. Aus dieser Konkurrenz folgt, daß **14** aus **2** entsteht.

## B) Einführung der Dreifachbindung durch Fragmentierung eines 1,2,3-Selenadiazol-Ringes<sup>14)</sup>

Das Monobromid **9** läßt sich leicht zum entsprechenden Alkohol **17** hydrolysieren. Jones-Oxidation führt zum Keton **18**. Dieses ist auch direkt aus **6** durch Oxidation mit Silber(II)-oxid zugänglich. Die Gesamtausbeute ist jedoch bei dem dreistufigen Verfahren höher. Während man im Aliphaten teil des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **17**, analog zu **9** und **12**, ein ABX-Spinmuster sieht, zeigt das Spektrum von **18** für die CH<sub>2</sub>-Gruppe kein AB-System, sondern ein scharfes Singulett (in CDCl<sub>3</sub> δ = 3.78).

Bei Abkühlung auf -75 °C ist lediglich eine geringe Linienverbreiterung zu beobachten. Ob beim Keton **18** tatsächlich eine im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Ringinversion vorliegt, oder ob man es mit einer zufälligen Isochronie der beiden aliphatischen Protonen zu tun hat, sollte durch eine Aufnahme in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> beurteilt werden. Auch der intermolekulare Anisotropieeffekt bewirkt keine Signalaufspaltung – lediglich eine geringe Verschiebung zu δ = 3.73<sup>\*)</sup>. Die Umsetzung von **18** zum Semicarbazon **19** verläuft auch in der Hitze relativ langsam. In guter Ausbeute erhält man danach mit Selenoxid in Wasser/Dioxan den Ringschluß zum 1,2,3-Selenadiazol **20**.

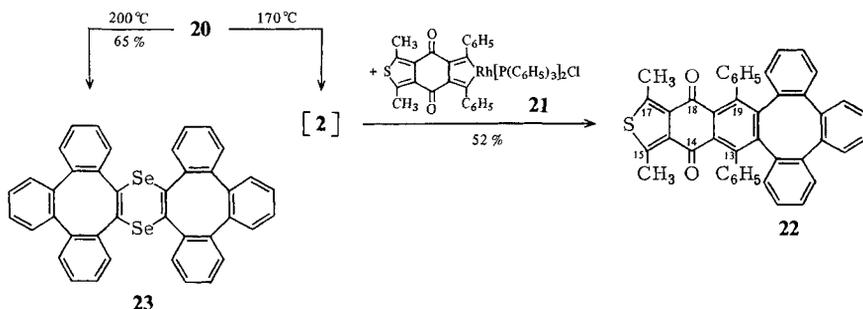


**20** zeigt eine erstaunliche thermische Stabilität. Während sich z. B. das Selenadiazol **5** bei 150 °C innerhalb weniger Minuten zersetzt, benötigt man für die Thermolyse von **20** 180–220 °C und eine Reaktionszeit von mehreren Stunden. Als Fänger für das durch Fragmentierung freigesetzte Cycloalkin **2** bewährt sich unter diesen Bedingungen ein Rh-Komplex vom Typ **21**<sup>15)</sup>. Die Zersetzungstemperatur ist in Anwesenheit von **21** leicht herabgesetzt (170 °C). Die auf die Stickstoff-Eliminierung folgende Spaltung der C–Se-Bindung wird durch die Se-P-Wechselwirkung erleichtert. In Abwesenheit von **21** führt die Thermolyse hauptsächlich zum 1,4-Diselen **23**.

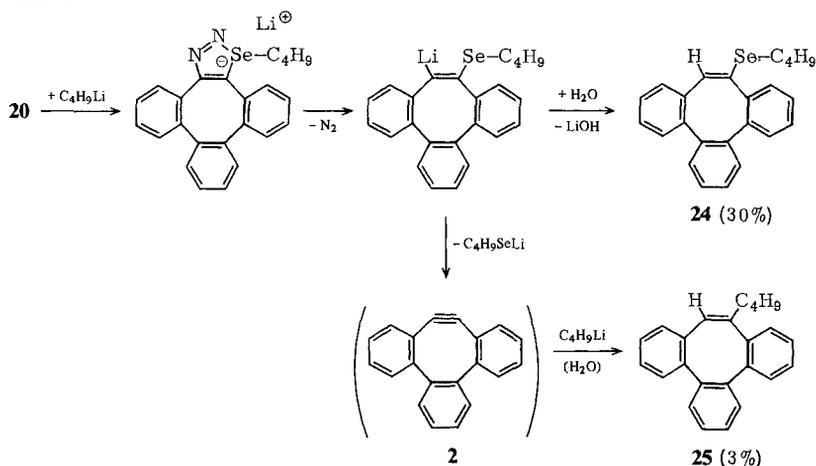
Um die hohen Thermolysetemperaturen zu umgehen, kann man **20** mit *n*-Butyllithium bei -70 °C spalten. Als Hauptprodukt entsteht dabei der Selenether **24**. Die Fragmentierung unter Lösung der C–Se-Bindung wird nur im geringen Umfang

<sup>\*)</sup> Anmerkung bei der Korrektur (11.12.1979): Inzwischen konnte mit der Lanthanidenshifftmethode die zufällige Isochronie nachgewiesen werden.

vollzogen. Das steht im Gegensatz zum Verhalten des 1,2,3-Selenadiazols **5**, das mit Butyllithium mit 56% Ausbeute das Cycloalkin **4** liefert<sup>7)</sup>. Der Grund dafür ist in der wesentlich höheren Aktivierungsbarriere für die Bildung von **2** zu sehen – im zweiten Fragmentierungsschritt muß die Ringspannung des jeweiligen Cycloalkins aufgebaut werden.



**2** unterscheidet sich noch in einer zweiten Hinsicht von **4**: es addiert nämlich selbst bei  $-70^{\circ}\text{C}$  unmittelbar Butyllithium. Bei der Aufarbeitung erhält man das Hydrolyseprodukt **25**.

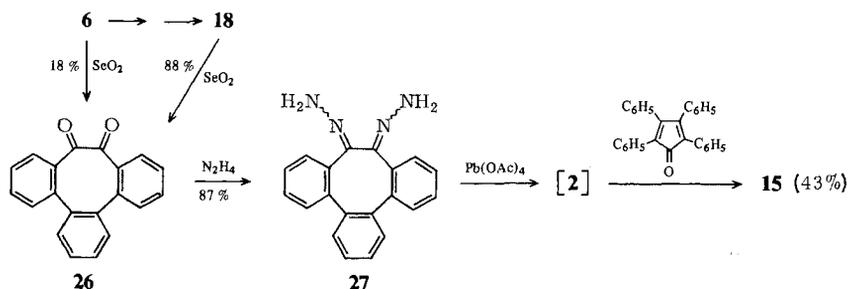


### C) Einführung der Dreifachbindung durch Oxidation eines 1,2-Dihydrasons

Die Oxidation des Kohlenwasserstoffs **6** mit Selendioxid, die beim vergleichbaren 1,2-Diphenylethan in ausgezeichneten Ausbeuten zu Benzil führt<sup>16)</sup>, ergibt nur wenig Diketon **26**. Man geht besser den Umweg über **9**, **17** und das Monoketon **18**. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat erhält man das Dihydrason **27**, dessen Oxidation mit Blei(IV)-acetat in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon das Abfangprodukt **15** liefert.

Wir haben dieses Verfahren verwendet, um die Lebensdauer von **2** in Lösung zu bestimmen. Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  und einer Ausgangskonzentration von  $2 \times 10^{-3}$  mol/l **27** in Me-

thylenchlorid erhält man eine ca.  $10^{-3}$  M Lösung von **2**. Durch Zugabe von Tetracyclon in bestimmten Zeitabständen läßt sich mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie verfolgen, wieviel Cycloalkin **2** noch vorhanden ist. Die zum Zeitpunkt 0 gemessene Konzentration ist in  $\approx 30$  min auf den halben Wert abgesunken. Bei Cyclooctatrienin **1** ist die mittlere Lebensdauer erheblich länger<sup>2)</sup>.



**2** ist also wesentlich gespannter und instabiler als **1**. Es stellt sich die Frage, warum die „kinetische Stabilisierung“, abgeleitet am Vergleich von **3** und **4**, hier nicht zum Tragen kommt. Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse von 1,4,7,10-Tetramethyl-11,12-dihydrodibenzo[*a,e*]cycloocten<sup>17)</sup> kann man annehmen, daß die energetisch günstigste Konformation von Cyclooctatrienin **1** eben ist ( $C_{2v}$ -Symmetrie). Bei der Tribenzoverbindung **2** behindern die benzolischen Wasserstoffatome eine solche ebene Einstellung. Die gesamte sterische Energie sollte also bei **2** wesentlich größer sein als bei **1**.

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

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr oder in reiner Phase, Perkin-Elmer Spektrometer 21. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: In  $\text{CDCl}_3$  (TMS als interner Standard), Bruker-HFX-90- bzw. WP-80-Gerät. – Massenspektren: Gerät MAT 711A, Firma Varian. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

*Thermolyse von 8,9-Dihydrodibenzo[3,4:7,8]cycloocta[1,2-d]-1,2,3-selenadiazol (5) in  $\alpha$ -Pyron:* In einem 10-ml-Rundkolben werden 200 mg (0.64 mmol) **5**<sup>5)</sup> in 1.0 g (10 mmol)  $\alpha$ -Pyron<sup>18)</sup> auf dem Wasserbad ( $40 - 50^\circ\text{C}$ ) gelöst. Unter magnetischem Rühren wird der Kolben in ein  $150 - 160^\circ\text{C}$  heißes Ölbad getaucht und  $1\frac{1}{2}$  h bei dieser Temp. belassen. Nach dem Abkühlen wird in 5 ml Benzol/Petrolether ( $60 - 90^\circ\text{C}$ ) (2:1) aufgenommen und das ausgefallene Selen abfiltriert. Das Filtrat wird auf eine  $70 \times 2$  cm große Säule aus neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. I, Wölm) aufgetragen. Man chromatographiert mit Benzol/Petrolether ( $60 - 90^\circ\text{C}$ ) (3:7) und erhält als erste Fraktion **6**, das aus Methanol farblose Kristalle liefert. Weitere Chromatographie mit demselben Elutionsmittel liefert zunächst das 1,4-Diselenin **7** und dann die Triselenenverbindung **8**. Beide werden aus Chloroform umkristallisiert.

*9,10-Dihydrotribenzo[*a,c,e*]cycloocten (6):* Ausb. 100 mg (60%), Schmp.  $111 - 113^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>8)</sup>  $111 - 113^\circ\text{C}$ ). – IR (KBr): 3050, 2910 (CH-Valenz.); 1475, 1435, 785,  $750\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.96$  (Schwerpunkt eines AA'BB'-Systems, 4 aliph. H);  $7.0 - 7.5$  (m, 12 arom.

H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.9$  (aliph. C); 139.0, 142.1, 142.4 (quart. aromat. C); 125.8, 127.4, 127.4, 128.9, 129.1, 129.6 (H-tragende aromat. C). – MS (70 eV):  $m/e = 256$  (100%)  $\text{M}^+$ , 241 (52)  $\text{M} - \text{CH}_3^{\dagger+}$ , 239 (50)  $\text{M} - \text{H}_2 - \text{CH}_3^{\dagger+}$ .

*5,6,16,17-Tetrahydrobis(dibenzo[3,4:7,8]cycloocta[1,2-b:1',2'-e])[1,4]diselenin (7)*: Ausb. 14 mg (8%), Schmp. 295–298°C (Zers.). – IR (KBr): 3040, 2980, 2870 (CH-Valenz), 1480, 1450, 1435, 760, 770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.76 - 3.40$  (AA'BB'-System, 8 aliph. H); 7.2–7.4 (m, 16 aromat. H). – MS (Felddesorption):  $m/e = 568$   $\text{M}^+$  ( $\text{Se}_2$ -Muster). – MS (70 eV):  $m/e = 568$  (10%)  $\text{M}^+$ , 488 (12)  $\text{M} - \text{Se}^{\dagger+}$ , 205 (100), 204 (55), 203 (75), 202 (63), 114 (90), 112 (85).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Se}_2$  (566.5) Ber. C 67.84 H 4.28 Se 27.88 Gef. C 67.99 H 4.38 Se 27.63

*$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Se}_3$  (8)*: Ausb. 11 mg (5%), Schmp. 268°C. – IR (KBr): 3050, 2980, 2910 (CH-Valenz); 1480, 1450, 1440, 1415, 745, 760, 770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.7 - 3.5$  (m, 8 aliph. H), 7.2–7.4 (m, 16 aromat. H). – MS (Felddesorption):  $m/e = 646$   $\text{M}^+$  ( $\text{Se}_3$ -Muster); MS (70 eV):  $m/e = 646$  (7%)  $\text{M}^+$ , 568 (5)  $\text{M} - \text{Se}^{\dagger+}$ , 488 (2)  $\text{M} - 2\text{Se}^{\dagger+}$ , 204 (52), 203 (100), 202 (66).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Se}_3$  (645.5) Ber. C 59.55 H 3.75 Se 36.70 Gef. C 59.80 H 3.77 Se 37.34

*Bromierung von 6*: 284 mg (1.1 mmol) **6** werden mit 206 mg (1.15 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einem Kristall Dibenzoylperoxid versetzt und in 10 ml über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetem Tetrachlormethan gelöst. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß wird 45 min unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit 10 ml  $\text{CCl}_4$ , läßt abkühlen und filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig  $\text{CCl}_4$  gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf 4–5 ml eingengt und über eine Säule (50 × 2 cm) mit Kieselgel und Benzol/Petrolether (60–90°C) (1:1) chromatographiert. Als erste Fraktion eluiert man geringe Mengen an nicht umgesetztem **6**. Die nächste Fraktion enthält die Monobromverbindung, die aus Methanol vorsichtig umkristallisiert wird.

*9-Brom-9,10-dihydrotribenzo[*a,c,e*]cycloocten (9)*: Ausb. 285 mg (78%), Schmp. 140°C. – IR (KBr): 3050, 2950 (CH-Valenz), 1495, 1480, 1450, 1435, 1150, 775, 765, 750, 745  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.1 - 3.4$  und  $5.4 - 5.6$  (ABX-System, 3 aliph. H), 6.9–7.5 (m, 12 aromat. H). – MS (70 eV):  $m/e = 336/334$  (12%)  $\text{M}^+$ , 255 (44)  $\text{M} - \text{Br}^{\dagger+}$ , 254 (90)  $\text{M} - \text{HBr}^{\dagger+}$ , 253 (47)  $\text{M} - (\text{HBr} + \text{H}^{\cdot})^{\dagger+}$ , 252 (68)  $\text{M} - (\text{HBr} + \text{H}_2)^{\dagger+}$ , 241 (100)  $\text{M} - \text{CH}_2\text{Br}^{\dagger+}$ , 126.5 (13)  $\text{M} - (\text{HBr} + \text{H}^{\cdot})^{\dagger 2+}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}$  (335.3) Ber. C 71.64 H 4.51 Br 23.83 Gef. C 71.90 H 4.38 Br 23.72

Bei längerem Erhitzen in Ethanol unter Rückfluß wandelt sich **9** in den Ethylether **12** um, der aus Ethanol umkristallisiert wird.

*9-Ethoxy-9,10-dihydrotribenzo[*a,c,e*]cycloocten (12)*: Ausb. 80%, Schmp. 105°C. – IR (KBr): 2960, 2850 (CH-Valenz); 1475, 1440, 1125, 1075, 1005, 780, 765, 745  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9 - 1.2$  (t,  $\text{CH}_3$ , 3H); 2.7–3.5 (q und AB-Teil des ABX-Systems, 4H); 4.5–4.9 (X-Teil des ABX-Systems, 1H); 6.9–7.5 (m, 12 aromat. H). – MS (70 eV):  $m/e = 300$  (100%)  $\text{M}^+$ , 271 (24)  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5^{\dagger+}$ , 256 (40)  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{\dagger+}$ , 255 (29)  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{\dagger+}$ , 254 (32),  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{\dagger+}$ , 243 (41), 241 (33).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$  (300.4) Ber. C 87.95 H 6.72 O 5.32 Gef. C 88.17 H 6.87 O 4.96

Führt man die Bromierung von **6** mit dem 2.25-fachen molaren Anteil an NBS durch und erhitzt 2.5 h unter Rückfluß, dann verläuft die Reaktion sehr uneinheitlich. Bei der chromatographischen Aufarbeitung (wie oben beschrieben, nur mit Benzol/Petrolether 1:2) isoliert man nacheinander das Bromolefin **11** und das Dibromid **10**, das noch mit dem Monobromid **9** verunreinigt ist. **11** und **10** werden aus Methanol vorsichtig umkristallisiert.

**9-Bromtribenzofa,c,e]cycloocten (11):** Ausb. 30 mg (8%), Schmp. 169–170°C. – IR (KBr): 3075 (CH-Valenz); 1485, 1475, 1430, 905, 775, 770, 765, 750, 705, 685 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.0–7.7 (12 arom. und 1 olef. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 122.9 (C-9); 127.0 ≤ δ ≤ 130.1 (13 H-tragende C); 134.0, 136.7, 138.3, 140.7, 141.3, 141.4 (6 quartäre arom. C). – MS (70 eV): *m/e* = 334/332 (5%) M<sup>+</sup>, 253 (100) M – Br<sup>1+</sup>, 252 (54) M – HBr<sup>1+</sup>, 126.5 (15) M – Br<sup>12+</sup>, 126 (17) M – HBr<sup>12+</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>Br (333.2) Ber. C 72.08 H 3.94 Br 23.98 Gef. C 72.28 H 4.06 Br 24.27

**trans 9,10-Dibrom-9,10-dihydrotribenzofa,c,e]cycloocten (10):** Ausb. 142 mg (31%), Schmp. 157–158°C (Lit.<sup>8</sup>) 155–156°C. – IR (KBr): 3000, 2900 (CH-Valenz); 1485, 1470, 1430, 780, 770, 760, 745, 720, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.44 und 5.45 (AB-System mit <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 9.7 Hz, 2 aliph. H); 7.0–7.8 (m, 12 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.9, 63.3 (aliph. C); 137.7, 138.3, 139.3, 139.3, 139.7, 141.9 (quart. arom. C); 127.6 ≤ δ ≤ 132.8 (12 H-tragende arom. C). – MS (70 eV): *m/e* = 416/414 (2%)/412 M<sup>+</sup> (Br<sub>2</sub>-Muster), 335/333 (18) M – Br<sup>1+</sup>, 254 (38) M – 2Br<sup>1+</sup>, 253 (100) M – (HBr + Br)<sup>1+</sup>, 252 (42) M – 2HBr<sup>1+</sup>, 126.5 (4) M – (HBr + Br)<sup>12+</sup>, 126 (16) M – 2HBr<sup>12+</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (414.2) Ber. C 58.00 H 3.41 Br 38.59 Gef. C 57.87 H 3.32 Br 38.31

**Dehydrobromierung von 9:** Die Lösung von 90 mg (0.27 mmol) **9** und 90 mg (0.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml absol. THF wird unter Rühren 20 min unter Rückfluß erhitzt. Man gibt zum heißen Reaktionsgemisch einige Tropfen Wasser, läßt abkühlen und verdünnt mit 20 ml Ether. Das Filtrat wird vom Solvens befreit, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und die Lösung mit 30 × 50 ml Wasser alkalifrei gewaschen. Man trocknet die org. Phase über MgSO<sub>4</sub>, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in Benzol auf und chromatographiert an einer Säule (40 × 2 cm) mit Kieselgel und Petrolether (60–90°C)/Benzol (1:1). Man eluiert das zunächst ölig anfallende Olefin **13**, das aus Methanol umkristallisiert wird.

**Tribenzofa,c,e]cycloocten (13):** Ausb. 50 mg (75%), Schmp. 138–139°C (Lit.<sup>8</sup>) 138.5–139°C. – IR (KBr): 3000 (CH-Valenz); 1490, 1475, 1425, 1400, 955, 800, 790, 770, 755, 745 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.75 (s, 2 olef. H); 7.05–7.4 (m, 12 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 132.8 (2 olef. C); 142.2, 141.7 (4a,4b), 137.1 (8a) (arom. C); 126.8, 127.1, 127.2, 127.5, 130.0, 130.0 (6 H-tragende arom. C). – MS (70 eV): *m/e* = 254 (77%) M<sup>+</sup>, 253 (100) M – H<sup>1+</sup>, 252 (56) M – H<sub>2</sub><sup>1+</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub> (254.3) Ber. C 94.44 H 5.56 Gef. C 94.26 H 5.68

**Bromaddition an 13:** Durchführung wie in Lit.<sup>8</sup>) beschrieben. Zur Aufarbeitung empfiehlt sich eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Benzol/Petrolether (60–90°C) 1:1) und anschließendes Umkristallisieren aus Methanol. Ausb. 72% **10** (Lit.<sup>8</sup>) 61%), Schmp. 157–158°C (Lit.<sup>8</sup>) 155–156°C.

#### Dehydrobromierung von 10

a) **Mit Kalium-*tert*-butylat in großem Überschuß:** 15 mg (0.04 mmol) **10** werden bei Raumtemp. in eine Lösung von 100 mg (0.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml absol. THF eingetragen. Die Reaktion ist bereits nach 1 min abgeschlossen. Man gibt einige Tropfen Wasser zu, verdünnt mit 15 ml Ether, filtriert ab, befreit das Filtrat vom Lösungsmittel, nimmt in 25 ml Ether auf und wäscht mit 3 × 25 ml Wasser. Die org. Phase wird über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, eingedampft und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Man chromatographiert an einer Säule (20 × 1.5 cm) mit Kieselgel und Benzol/Petrolether (60–90°C) (1:1). Der eluierte Enolether **14** wird aus Methanol umkristallisiert.

**9-*tert*-Butoxytribenzofa,c,e]cycloocten (14):** Ausb. 10 mg (85%), Schmp. 153–154°C. – IR (KBr): 3050, 3000, 2950 (CH-Valenz), 1640 (C=C–O); 1490, 1470 (C=C), 1170, 1070, 775,

755, 745, 740  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.94$  (s, 9H, t-Bu); 6.33 (s, 1 olef. H); 7.06–7.42 (m, 12 arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.7$  (quart. aliph. C); 29.0 (3 aliph.  $\text{CH}_3$ ); 152.5 (C-9); 119.3 (C-10); 142.6, 141.9, 141.9, 140.9, 138.4, 136.3 (6 quart. arom. C); 130.0, 129.7, 129.6, 129.5, 128.4, 128.4, 128.0, 127.2, 127.0, 126.8, 126.8, 126.6 (12 H-tragende arom. C). – MS (70 eV):  $m/e = 326$  (3%)  $\text{M}^+$ , 270 (100)  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8^{\dagger+}$ , 269 (48)  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9^{\dagger+}$ , 253 (11)  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}^{\dagger+}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$  (326.4) Ber. C 88.30 H 6.81 O 4.89 Gef. C 88.34 H 6.88 O 4.78

b) *Mit Kalium-tert-butylat in geringem Überschuß*: Die Lösung von 200 mg (0.48 mmol) **10** in 0.5 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}$  wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 2.5 ml einer Lösung von 150 mg (0.62 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Nach 18 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet, wie unter a) beschrieben, auf. Bei der Chromatographie an einer Säule (80 × 2 cm) mit Kieselgel und Petrolether (60–90°C)/Benzol (2:1) erhält man als erste Fraktion 53 mg (36%) Enbromid **11**, danach 15 mg nicht umgesetztes Dibromid. Mit Petrolether/Benzol (1:1) werden 60 mg (38%) Enolether eluiert.

c) *In Gegenwart von Tetracyclon*: Zur Lösung von 10 mg (0.024 mmol) **10** und 40 mg (0.1 mmol) Tetracyclon in 3 ml absol. THF wird bei Raumtemp. innerhalb 15 s eine Lösung von 20 mg (0.18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 2 ml absol. THF zugetropft. Es wird wie unter a) aufgearbeitet und an einer Säule (20 × 1 cm) mit Kieselgel und Benzol/Petrolether (60–90°C) (1:1) chromatographiert. Man eluiert das Abfangprodukt **15**, das aus Ethanol/Benzol (1:1) umkristallisiert wird.

*1,2,3,4-Tetraphenyltetraphenylen (15)*: Ausb. 9.0 mg (61%), Schmp. 308–309°C. – IR (KBr): 3025, 3000 (CH-Valenz); 1600, 1575, 1500, 1475, 1440, 1400, 790, 770, 750, 730, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 609$  (53%)/608 (100)  $\text{M}^+$ , 226 (13).

$\text{C}_{48}\text{H}_{32}$  (608.8) Ber. C 94.69 H 5.31 Gef. C 94.55 H 5.31

d) *In Gegenwart von 1,3-Diphenylisobenzofuran*: Zur Lösung von 20 mg (0.05 mmol) **10** und 40 mg (0.15 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran in 5 ml absol. THF tropft man innerhalb 15 s eine Lösung von 16 mg (0.14 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 1 ml absol. THF. Es wird wie unter a) aufgearbeitet und an einer Säule (20 × 1 cm) mit Kieselgel und Petrolether (60–90°C)/Benzol (1:1) chromatographiert. Als erste Substanz erhält man nichtumgesetztes Diphenylisobenzofuran. Nach einer geringen Mischfraktion kann das Abfangprodukt **16** eluiert werden. Beim Umkristallisieren aus Benzol/Ethanol (1:1) erhält man durchsichtig, gelbgrünlich schimmernde Kristalle.

*13,18-Dihydro-13,18-diphenyl-13,18-epoxybenzo[b]tetraphenylen (16)*: Ausb. 12 mg (48%), Schmp. 270°C. – IR (KBr): 3050 (CH-Valenz); 1475, 1450, 1435, 1005, 740, 700, 685  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 522$  (93%)  $\text{M}^+$ , 445 (48)  $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5^{\dagger+}$ , 417 (50)  $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}^{\dagger+}$ , 339 (48), 329 (40), 270 (52), 105 (100).

$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}$  (522.6) Ber. C 91.91 H 5.02 O 3.06 Gef. C 91.82 H 5.16 O 3.02

*Hydrolyse von 9*: Die Lösung von 560 mg (1.7 mmol) **9** in 50 ml Aceton wird mit 20 ml Wasser und 40 ml gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt. Man rührt 2 h bei 100°C. Nach Abkühlen wird mit 5 × 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Man chromatographiert an einer Säule (80 × 2 cm) mit Kieselgel und zunächst Benzol, um geringe Anteile schnell laufender Nebenprodukte zu entfernen, und eluiert dann den Alkohol **17** mit Benzol/Ether (1:1), der aus Methanol umkristallisiert wird.

*9,10-Dihydrotribenzo[*a,c,e*]cycloocten-9-ol (17)*: Ausb. 380 mg (88%), Schmp. 155°C. – IR (KBr): 3400 (OH-Valenz); 3050, 2850 (CH-Valenz); 1475, 1450, 1435, 775, 755, 745  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.7$  (s, 1OH); (3H, ABX-System mit  $\delta_A = 3.35$ ,  $\delta_B = 2.90$ ,  $\delta_X = 5.13$ ,  $^2J_{AB} = -13.1$ ,  $^3J_{AX} = 8.48$ ,  $^3J_{BX} = 9.62$  Hz); 6.9–7.6 (m, 12 arom. H). – MS (70 eV):  $m/e = 272$  (100%) M<sup>+</sup>, 256 (40) M – O<sup>+</sup>, 254 (17) M – H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 253 (33), 252 (17), 229 (28), 228 (33).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O (272.3) Ber. C 88.19 H 5.93 O 5.88 Gef. C 88.37 H 6.03 O 5.60

*Oxidation von 17*: Zur Lösung von 380 mg (1.4 mmol) **17** in 20 ml Aceton werden unter Kühlen (0°C) 0.35 ml Jones-Reagens<sup>19)</sup> (560 mg CrO<sub>3</sub>, 0.46 ml konz. Schwefelsäure) getropft. Danach versetzt man mit 20 ml Wasser und extrahiert mit 5 × 50 ml Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Man chromatographiert an einer Säule (80 × 2 cm) mit Kieselgel und Petrolether (60–90°C)/Benzol (1:1). Das eluierte Keton **18** wird aus Methanol umkristallisiert.

*Tribenzofa,c,e]cycloocten-9(10H)-on (18)*: Ausb. 315 mg (84%), Schmp. 158°C. – IR (KBr): 3050 (CH-Valenz); 1675 (C=O); 1600, 1490, 1475, 1430, 780, 770, 755, 745 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.78$  (CH<sub>2</sub>), 7.7–6.9 (12 arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.73$  (CH<sub>2</sub>), 7.9–6.8 (12 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 202.0$  (C-9), 49.8 (C-10), 127.4, 127.8, 127.8, 127.9, 128.1, 128.1, 128.3, 128.6, 128.6, 130.8, 131.5, 131.8 (12 H-tragende arom. C), 134.0, 136.7, 139.6, 140.0, 141.0, 141.4 (6 quart. arom. C). – MS (70 eV):  $m/e = 270$  (75%) M<sup>+</sup>, 253 (11) M – OH<sup>+</sup>, 242 (100) M – CO<sup>+</sup>, 241 (93) M – CO – H<sup>+</sup>, 240 (32) M – CO – H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 239 (65) M – CO – H<sub>2</sub> – H<sup>+</sup>, 120 (18) M – CO – H<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 119.5 (20) M – CO – H<sub>2</sub> – H<sup>2+</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O (270.3) Ber. C 88.85 H 5.23 O 5.91 Gef. C 88.57 H 5.17 O 6.26

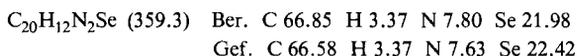
**18** durch *Oxidation von 6*: Die Lösung von 90 mg (0.35 mmol) **6** in 5 ml Dioxan wird mit 5 ml Phosphorsäure (85 Proz.) versetzt. Man erwärmt unter Rühren auf 90°C und trägt innerhalb 30 min 1.4 g (11 mmol) Silber(II)-oxid<sup>20)</sup> ein. Nach 1.5 h bei 50°C gibt man 20 ml Wasser zu, läßt abkühlen und extrahiert mit 5 × 50 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und an einer Säule (45 × 2 cm) mit Kieselgel chromatographiert. Man eluiert zunächst mit Petrolether (60–90°C) 25 mg nicht umgesetztes **6**. Danach erhält man mit Benzol/Petrolether (1:1) das Keton **18**. Ausb. 16 mg (23%, bez. auf Umsatz).

*Tribenzofa,c,e]cycloocten-9(10H)-on-semicarbazon (19)*: 2 g Natriumacetat und 2 g Semicarbazid-hydrochlorid werden in einer Reibschale gut verrieben, in einen 100 ml Kolben übergeführt und mit 20 ml Ethanol übergossen. Man kocht unter Rückfluß und filtriert heiß ab. Zum Filtrat gibt man 360 mg **18** und erhitzt 2 h auf 80°C. Die Lösung wird bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. In der Kälte kristallisiert das Semicarbazon aus, das aus Ethanol umkristallisiert wird. (Zur Verbesserung der Ausbeute lohnt es sich, die Mutterlauge einzuengen.) Ausb. 280 mg (64%), Schmp. 220–222°C (Zers.). – IR (KBr): 3450, 3350, 3150 (NH-Valenz); 3050, 2900 (CH-Valenz); 1690, 1570, 1490, 1460, 1430, 770, 755 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 327$  (60%) M<sup>+</sup>, 284 (31) M – CONH<sup>+</sup>, 267 (100) M – CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 254 (30), 253 (62), 240 (37), 115 (44).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (327.4) Ber. C 77.03 H 5.24 N 12.84 O 4.88  
Gef. C 76.87 H 5.12 N 13.03 O 4.98

*Tribenzocycloocta-1,2,3-selenadiazol (20)*: Zur Lösung von 42 mg (0.13 mmol) **19** in 5 ml Dioxan gibt man 50 mg (0.45 mmol) Selendioxid, gelöst in wenig Wasser, und rührt 3 h unter Lichtausschluß. Danach werden weitere 50 mg (0.45 mmol) festes SeO<sub>2</sub> zugefügt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Schließlich wird auf dem Wasserbad auf 40°C erwärmt, und innerhalb von 4 h

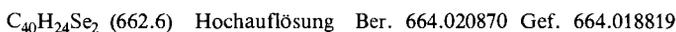
werden weitere  $2 \times 50$  mg-Portionen festes  $\text{SeO}_2$  zugesetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 50 ml Benzol und 50 ml Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Man zieht das Benzol bis auf wenige ml ab und chromatographiert an einer Säule ( $30 \times 2$  cm) mit Kieselgel und Benzol. Nach einem geringen Vorlauf, der verworfen wird, eluiert man als zweite Fraktion das Seleniadiazol **20**. Nach Abziehen des Elutionsmittels wird der nahezu farblose Festkörper auf einen Büchnertrichter aufgebracht und mit wenig Ether gewaschen. Das so erhaltene Produkt ist analysenrein. Ausb. 39 mg (84%), Schmp.  $227-228^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr): 3050 (CH-Valenz); 1490, 1465, 1435, 1425, 1300, 890, 785, 775, 760, 750, 730  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 252$  (56%)  $\text{M} - \text{Se} - \text{N}_2^{\dagger+}$ , 203 (100).



### Thermolyse von **20**

a) *Ohne Abfangreagenz*: 10 mg (0.03 mmol) **20** werden mit 100 mg Glaspulver verrieben und in einen 5-ml-Kolben übergeführt. Man taucht in ein  $200^\circ\text{C}$  heißes Ölbad ein und beläßt bei dieser Temp. 3 h. Nach dem Abkühlen wird Benzol zugegeben und vom Glaspulver abfiltriert. Das Filtrat wird eingengt und an einer Säule ( $13 \times 1$  cm) mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. I, neutral) mit Benzol/Petrolether ( $60-90^\circ\text{C}$ ) (1:2) chromatographiert. Nach zwei geringen Vorfraktionen erhält man das Diselenin **23**, das aus Ethanol/Benzol (1:1) umkristallisiert wird. Es zersetzt sich ab  $250^\circ\text{C}$  ungeschmolzen.

*Bis(tribenzocycloocta)[1,4]diselenin (23)*: Ausb. 6 mg (65%). – IR (KBr): 3050, 2900 (CH-Valenz), 1490, 1470, 1430, 765, 755, 745  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 664$  (16)  $\text{M}^{\ddagger+}$ , 584 (60)  $\text{M} - \text{Se}^{\dagger+}$ , 503 (41)  $\text{M} - 2\text{Se} - \text{H}^{\dagger+}$ , 252 (100)  $\text{M} - 2\text{Se}^{\dagger+}$ .



b) *In Gegenwart von Komplex 21*: 10 mg (0.03 mmol) **20** und 100 mg (0.1 mmol) **21**<sup>15)</sup> werden in 15 ml 1,2,4-Trimethylbenzol gelöst. Die Reaktionsapparatur wird  $\frac{1}{2}$  h mit  $\text{N}_2$  gespült. Dann wird unter magnetischem Rühren und Durchleiten von Stickstoff  $3\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das gesamte Reaktionsgemisch an einer Säule ( $40 \times 2$  cm) mit Kieselgel chromatographiert. Man eluiert zur Entfernung des Trimethylbenzols zunächst mit Petrolether ( $60-90^\circ\text{C}$ ), danach mit Benzol. Die intensiv dunkelgelbe Fraktion enthält das Abfangprodukt **22**. Zur weiteren Reinigung chromatographiert man nochmals über Kieselgel/Benzol und kristallisiert den Eluat-Rückstand aus wenig Ether um.

*15,17-Dimethyl-13,19-diphenyltetraphenyleno[2',3':4,5]benzo[*c*]thiophen-14,18-dion (22)*: Ausb. 9.0 mg orangefarbene Kristalle (52%), Schmp.  $280^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr): 3050, 2925, 2850 (CH-Valenz); 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1500, 1475, 1430, 765, 740, 690  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 620$  (100%)  $\text{M}^{\ddagger+}$ , 572 (27), 310 (16)  $\text{M}^{\ddagger+}$ , 277 (28), 200 (60), 182.5 (32).



*Spaltung von 20 mit *n*-Buthyllithium*: Die Lösung von 30 mg (0.03 mmol) **20** in 60 ml absol. THF wird auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Durch ein Septum tropft man unter Rühren rasch 1.5 ml 15proz. Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan zu. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, setzt etwas Wasser zu, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in wenig Benzol auf, filtriert und chromatographiert das Filtrat an einer Säule ( $40 \times 2$  cm) mit Kieselgel und zunächst reinem Petrolether ( $60-90^\circ\text{C}$ ), dem sukzessive Benzol bis zum Verhältnis 2:1 zugesetzt wird. Als erste Fraktion erhält man das Olefin **25**, als zweite Fraktion den Selenether **24**. Beide Substanzen sind farblose Öle, deren Siedepunkte infolge der geringen Substanzmenge nicht bestimmt wurden.

**9-Butyltribenzo[a,c,e]cycloocten (25):** Ausb.  $\approx$  1 mg (3%). – MS (70 eV):  $m/e = 310$  (15%)  $M^+$ , 253 (100)  $M - C_3H_7^+$ , 149 (40)

Hochauflösung:  $C_{24}H_{22}$  Ber. 310.17215 Gef. 310.17248

**9-Butylselenotribenzo[a,c,e]cycloocten (24):** Ausb. 9.0 mg (30%). – MS (70 eV):  $m/e = 390$  (9%)  $M^+$ , 253 (100)  $M - Se - C_3H_7^+$ , 125 (17).

Hochauflösung:  $C_{24}H_{22}Se$  Ber. 390.08864 Gef. 390.08898

**Oxidation von 18:** 70 mg (0.26 mmol) **18** werden mit 50 mg (0.45 mmol)  $SeO_2$  vermischt und in 5 ml Dioxan und 20 Tropfen Wasser gelöst. Es wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend von ausgefallenem Selen heiß abfiltriert und der Niederschlag mit Dioxan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen. Man filtriert, versetzt das Filtrat mit 2 ml Petrolether (60–90°C) und trägt auf eine  $20 \times 1.5$ -cm-Kieselgelsäule auf, die mit Benzol/Petrolether (1:1) eluiert wird. Nach geringen Vorfraktionen erhält man das gelbe Diketon **26**, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

**Tribenzo[a,c,e]cycloocten-9,10-dion (26):** Ausb. 65 mg (88%), Schmp. 216°C. – IR (KBr): 3050 (CH-Valenz); 1700, 1680 (C=O), 1600, 1470, 1430, 915, 780, 775, 765, 755, 745  $cm^{-1}$ . –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 193.9$  (CO); 138.9, 137.6, 136.3 (quart. arom. C); 131.7, 130.6, 129.9, 128.9, 128.1, 126.8 (H-tragende arom. C). – MS (Felddesorption):  $M^+$ ,  $m/e = 284$ . – MS (70 eV):  $m/e = 284$  (95%)  $M^+$ , 255 (33)  $M - CO - H^+$ , 227 (100)  $M - 2CO - H^+$ , 113 (50)  $M - 2CO - H_2^{2+}$ .

$C_{20}H_{12}O_2$  (284.3) Ber. C 84.49 H 4.26 O 11.25 Gef. C 84.66 H 4.38 O 11.06

**Oxidation von 6:** Die Mischung aus 50 mg (0.2 mmol) **6**, 60 mg (0.54 mmol)  $SeO_2$  und 1 g Diphenylether wird 24 h auf 200°C erhitzt. Nach 6 h bzw. 12 h Reaktionszeit werden nochmals je 60 mg  $SeO_2$  zugegeben. Nach 24 h wird die Reaktion abgebrochen. Man nimmt nach Abkühlen in 2 ml Benzol/Petrolether (60–90°C) (1:1) auf, filtriert und trägt das Filtrat auf eine  $70 \times 2$ -cm-Kieselgelsäule auf. Man eluiert zunächst mit reinem Petrolether und trennt so Diphenylether und nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff ab. Dann setzt man dem Elutionsmittel sukzessive Benzol zu und erhält mit reinem Benzol schließlich das gelbe Diketon **26**. Ausb. 10 mg (18%).

**Tribenzo[a,c,e]cycloocten-9,10-dion-dihydrazon (27):** Die Lösung von 160 mg (0.56 mmol) **26** in 5 ml 50proz. Hydrazin wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 3 h unter Rückfluß erhitzt. Hydrazin und Wasser werden im Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand in Wasser/ $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Die wäßr. Phase wird gründlich mit Methylchlorid extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Ether behandelt. Man erhält dabei das farblose, kristalline Produkt **27**, das aus Petrolether (60–90°C)/Benzol (1:1) umkristallisiert wird. Es zersetzt sich oberhalb von 80°C. Ausb. 153 mg (87%). – IR (KBr): 3450, 3350, 3170 (NH-Valenz); 3050 (CH-Valenz); 1590, 1570, 1485, 1470, 1435, 750  $cm^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 312$  (3%)  $M^+$ , 282 (40), 267 (100), 252 (22), 239 (28).

Hochauflösung:  $C_{20}H_{16}N_4$  Ber. 312.137490 Gef. 312.137916

**Oxidation von 27 mit Bleitetraacetat:** Zur Lösung von 17 mg (0.05 mmol) **27** und 50 mg (0.13 mmol) Teträphenylcyclopentadienon in 2 ml absol. Methylchlorid gibt man unter Schütteln bei Raumtemp. rasch eine Lösung von 80 mg (0.18 mmol) Bleitetraacetat. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in wenig Benzol auf, filtriert und chromatographiert an einer  $15 \times 1$ -cm-Kieselgelsäule mit Petrolether (60–90°C)/Benzol (1:1). Dabei wird das Abfangprodukt **15** eluiert. Ausb. 14 mg (43%).

**Bestimmung der Lebensdauer von 9,10-Didehydrotribenzo[a,c,e]cycloocten (2):** 3.1 mg **27** werden in 5 ml  $CH_2Cl_2$ -Uvasol gelöst. Von dieser Lösung wird mit der Pipette  $5 \times 1$  ml entnommen

und in je ein 5-ml-Kölbchen übergeführt. Zu der ersten Probe gibt man 1 ml einer  $10^{-3}$  M Lösung von Tetracyclon in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Uvasol. Alle 5 Lösungen werden auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wird jede Lösung mit 20 mg Bleitetraacetat versetzt und geschüttelt. Nach 5, 10, 20 bzw. 30 min werden die vier übrigen Proben mit je 1 ml der gleichen  $10^{-3}$  M Tetracyclonlösung versetzt und geschüttelt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und bewahrt die 5 Proben mehrere Stunden im Dunkeln auf. Dann filtriert man die Lösungen, stellt sie auf genau 2 ml Volumen ein und nimmt jeweils ein Elektronenspektrum (700–350 nm) auf. Aus der Zunahme der Extinktion des langwelligeren Absorptionsmaximums ( $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ ) von Tetracyclon mit der Verweilzeit (0 bis 30 min) kann man auf die Lebensdauer des Alkins **2** in Lösung bei  $-60^\circ\text{C}$  schließen: die Hälfte des spontan gebildeten Alkins **2** ist nach ca. 30 min abgebaut.

## Literatur

- 1) A. Krebs und D. Byrd, Liebigs Ann. Chem. **707**, 66 (1967).
- 2) A. S. Lankey und M. A. Oglaruso, J. Org. Chem. **36**, 3339 (1971).
- 3) H. Meier, T. Echter und H. Petersen, Angew. Chem. **90**, 997 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 942 (1978).
- 4) A. Krebs, J. Odenthal und K. Kimling, Tetrahedron Lett. **1975**, 4663.
- 5) H. Meier und H. Gugel, Synthesis **1976**, 338.
- 6) H. Meier, H. Gugel und H. Kolshorn, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1270 (1976).
- 7) H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn und H. Meier, Synthesis **1978**, 536.
- 8) R. G. Shuttleworth, W. S. Rapson und E. T. Steward, J. Chem. Soc. **1944**, 71.
- 9) Auch isoliertes Cycloalkin **4** setzt sich glatt mit  $\alpha$ -Pyron zu **6** um (persönliche Mitteilung von A. Krebs).
- 10) M. St.-Jacques und R. Proud'homme, Tetrahedron Lett. **1970**, 4833.
- 11) G. W. Buchanan, Tetrahedron Lett. **1972**, 665.
- 12) W. D. Ollis, J. F. Stoddart und J. O. Sutherland, Tetrahedron **30**, 1903 (1974).
- 13) Bei den monosubstituierten Derivaten von **6** kommt für den Substituenten sowohl eine *exo*- wie eine *endo*-Stellung in Frage.
- 14) Vgl. H. Gugel und H. Meier, Chem.-Ztg. **103**, 155 (1979).
- 15) E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 605.
- 16) L. Astin, L. de V. Moulds und H. L. Riley, J. Chem. Soc. **1935**, 901.
- 17) T.-L. Chan, J.-S. Lam und Th. C. W. Mak, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 218 (1979).
- 18) H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald und R. Paufler, Org. Synth., Coll. Vol. **V**, 982 (1973).
- 19) A. Bowers, T. G. Halsall, E. H. Jones und A. J. Lemin, J. Chem. Soc. **1953**, 2548.
- 20) R. N. Hammer und J. Kleinberg, Inorg. Synth. **4**, 12 (1953).