

Synthese von Cycloocteninen

Hermann Petersen und Herbert Meier*

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

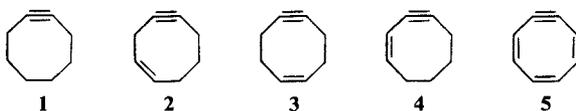
Eingegangen am 8. November 1979

Die drei strukturisomeren *cis*-Cyclooctenine **2–4** werden dargestellt. Im Vergleich zu Cyclooctin (**1**) ist die Ringspannung dieser Systeme erhöht: sie wächst in der Reihenfolge **1, 2, 3, 4**. Die sich daraus ergebenden Auswirkungen auf die Lebensdauer und Reaktivität der Verbindungen werden diskutiert.

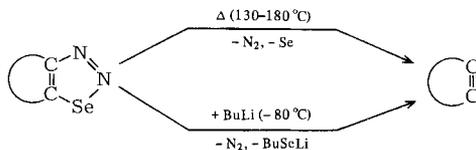
Synthesis of Cyclooctenyne

The three isomeric *cis*-cyclooctenyne **2–4** are prepared. The ring strain is enhanced in comparison to cyclooctyne (**1**) and increases from **1** to **4**. The resulting consequences on life time and reactivity of the compounds are discussed.

Durch Einführung von Doppelbindungen in Cyclooctin (**1**) erhöht sich die Ringspannung – die thermische Stabilität sollte demgemäß abnehmen. Während **1** bei Raumtemperatur hinreichend beständig ist, hat Cyclooctatrienin **5** bei 25 °C in $5 \cdot 10^{-2}$ M Lösung eine Halbwertszeit von 12 min¹⁾. Die drei stellungsisomeren *cis*-Cyclooctenine **2–4** ordnen sich anhand der quantenmechanisch berechneten Spannungsenergien²⁾ in diese Reihe so ein, daß die Spannung von **1** nach **5** wächst.

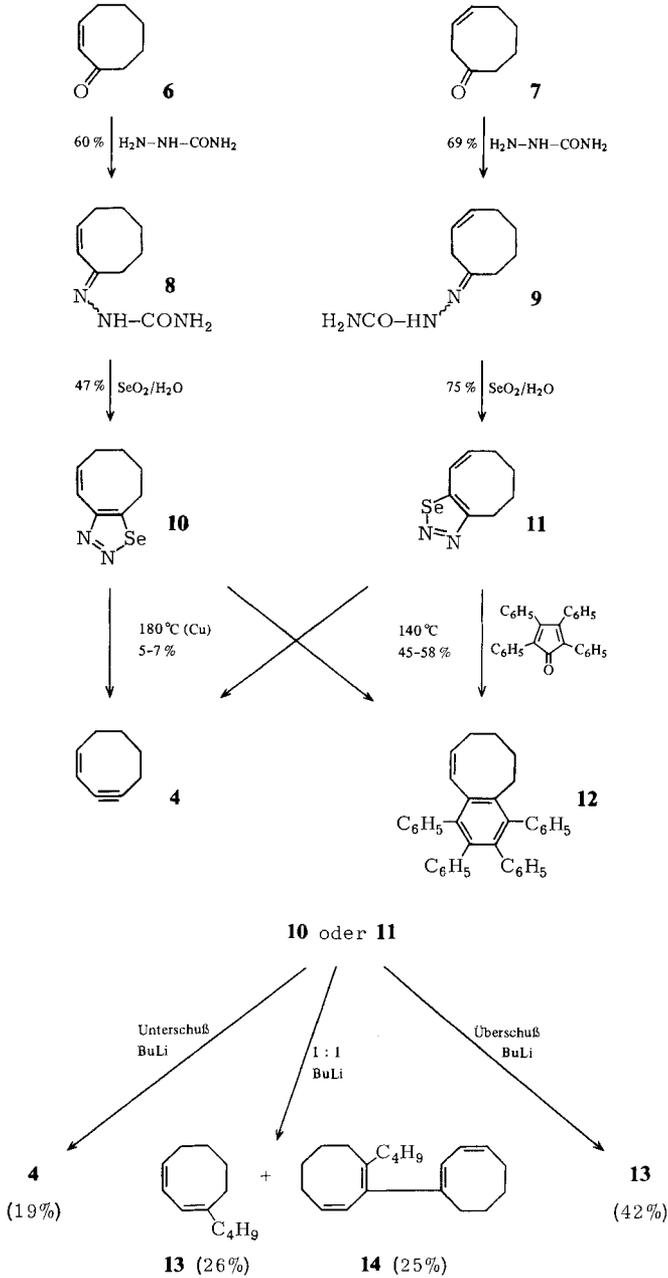


Zur Synthese von **2–4** haben wir die thermische bzw. mit Butyllithium induzierte Spaltung der entsprechenden 1,2,3-Selenadiazole verwendet³⁾.



1-Cycloocten-3-in (**4**)

Für die Darstellung von **4** kommen die Selenadiazole **10** und **11** in Frage. Ausgehend von den Ketonen **6**^{4,5)} und **7**^{4,6)} erhält man mit Semicarbazid-acetat die Semicarbazone



8 und **9**. Bei der Bildung von **8** ist strikt ein Semicarbazid-Überschuß zu vermeiden, da sonst auch an der Doppelbindung ein Angriff erfolgt. Die Umsetzung mit Seleniger Säure führt zu **10** und **11**. Der Ringschluß **9** \rightarrow **11** verläuft regioselektiv. Die Thermolyse

über Kupferpulver liefert in 5–7proz. Ausbeute reines **4**. In situ wird **4** in wesentlich besseren Ausbeuten erhalten, wie die Abfangreaktion mit Tetraphenylcyclopentadienion zeigt.

Um die hohen Thermolyse-Temperaturen zu vermeiden, kann man die Selenadiazolringe mit *n*-Butyllithium bei -80°C spalten. Da **4** selbst unter diesen Bedingungen Butyllithium addiert, muß man das Selenadiazol im Überschuß einsetzen oder das nach der spontanen Ringspaltung noch vorhandene Butyllithium sofort zerstören.

1-Cycloocten-3-in (**4**) ist eine farblose, intensiv riechende Flüssigkeit. Bei 30°C in ca. $2.5 \cdot 10^{-1}$ M Lösung in CDCl_3 besitzt es eine Halbwertszeit von ≈ 5 h. Unter Sauerstoffausschluß bei -20°C ist die Verbindung wochenlang stabil. Die hohe Ringspannung äußert sich in der Reaktivität und in den spektroskopischen Eigenschaften⁷⁾.

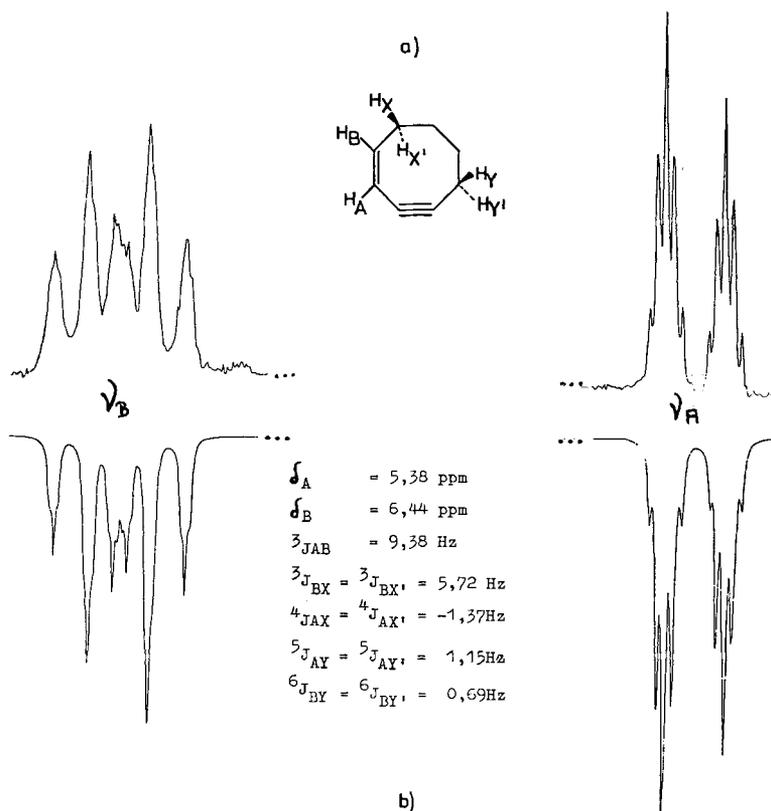


Abb. 1. Olefinteil der ^1H -NMR-Absorption von 1-Cycloocten-3-in (**4**)
 a) gemessen in CDCl_3 bei Raumtemperatur (δ -Werte bez. auf TMS als int. Standard)
 b) simuliert (Computerprogramm ITRCAL, Linienbreite 0,65 Hz)

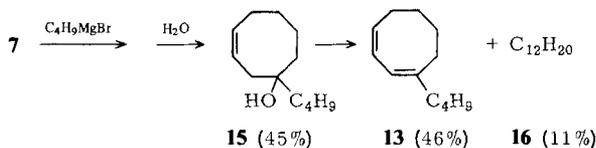
Besonderes Interesse gilt der Ringinversion. Wir haben dazu das ^1H -NMR-Spektrum im Bereich der olefinischen Protonen simuliert (Abb. 1). Es stellt den AB-Teil eines $\text{ABXX}'\text{YY}'$ -Spinsystems dar. H_A liegt im Anisotropiekegel der Dreifachbindung und

absorbiert daher bei höherem Feld. Die chemische Äquivalenz der geminalen Protonen H_X/H_X' bzw. H_Y/H_Y' wird zusätzlich bestätigt durch ${}^3J_{BX} = {}^3J_{BX'}$, ${}^4J_{AX} = {}^4J_{AX'}$, ${}^5J_{AY} = {}^5J_{AY'}$ und ${}^6J_{BY} = {}^6J_{BY'}$. **4** zeigt also bei Raumtemperatur eine im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Ringinversion. Die energetisch günstigste C_1 -Konformation⁷⁾ geht dabei in ihr Enantiomeres über.

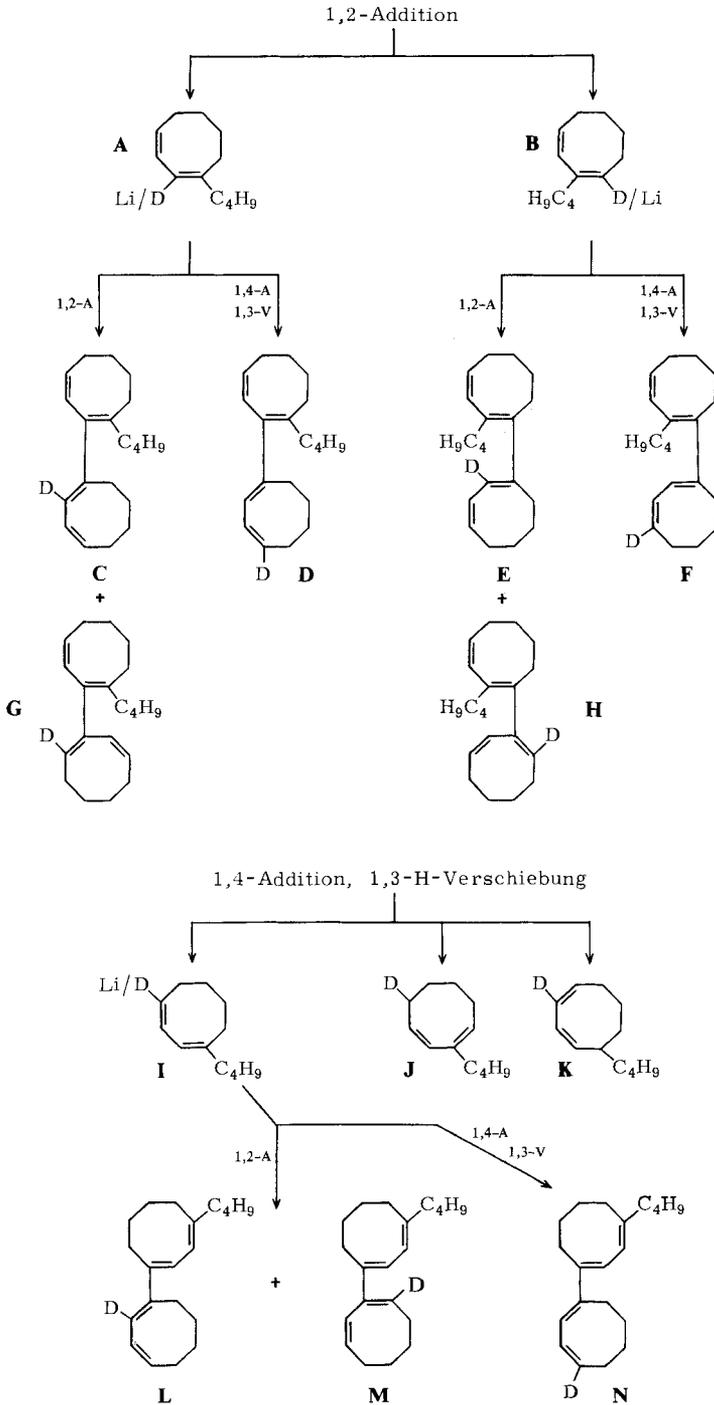
Beim Abkühlen verlangsamt sich die Ringinversion und bei -50°C (80 MHz) beobachtet man im Bereich der gesättigten Protonen Koaleszenz. Bei -70°C ist die Ringinversion so weit eingefroren, daß wieder scharfe Absorptionssignale beobachtet werden. Bei der Koaleszenztemp. kann ein ΔG^\ddagger von 46 kJ/mol abgeschätzt werden.

Die Addition von Butyllithium an lineare konjugierte Enine verläuft im allgemeinen nach einem 1,4-Mechanismus zu Allenen⁸⁾. Bei **4** sollte jedoch eine 1,2-Addition an die Dreifachbindung energetisch wesentlich günstiger sein. Bei der Konstitutionsaufklärung von **13** und **14** kann ein Achtring-Allen ausgeschlossen werden. Die 1,4-Addition könnte allerdings von einer 1,3-H-Verschiebung begleitet sein. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, haben wir bei der Aufarbeitung mit $[D_4]$ Methanol Lithium durch Deuterium ausgetauscht. Insgesamt ergeben sich für das Reaktionsprodukt von Butyllithium mit einem Molekül **4** die 5 Konstitutionsformeln **A**, **B** und **I–K**. Die Addition eines zweiten Moleküls **4** führt bereits zu 5^2 Konstitutionen. Aus den ${}^1\text{H-NMR}$ - und ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Off-Resonanz-Spektren der normalen bzw. der deuterierten Addukte erkennt man, daß sowohl die Butylgruppe wie das Deuterium an einem olefinischen Kohlenstoffatom sitzen. Auch die Verknüpfung der beiden Achtringe wird über olefinische Zentren vollzogen. Damit wird die Konstitution der Monoaddukte auf die drei Formeln **A**, **B** und **I** und die Zahl der Bisaddukte auf 3^2 (**C–H**, **L–N**) eingeschränkt.

Bei der Einführung von Deuterium verschwindet in den ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Monoaddukts und des Bisaddukts jeweils das bei höchstem Feld gelegene Signal eines olefinischen C-Atoms im Rauschen. Gleichzeitig wird ein quartäres olefinisches C-Atom durch den Effekt des benachbarten Deuteriums ein wenig hochfeld-verschoben. Damit stehen die Konstitutionen **A**, **B**, **C**, **E**, **G**, **H**, **L** und **M** in Einklang, wobei die letzten beiden ausscheiden, da sie aus **I** gebildet werden müßten. Außerdem wird durch den Deuteriumeinbau jeweils das Signal eines H-tragenden olefinischen C-Atoms hochfeld-verschoben. Damit ist nur mehr die Reaktionsfolge **4** \rightarrow **A** \rightarrow **C** vereinbar. Dieser Isotopeneffekt ist jedoch sehr klein (≤ 0.1 ppm). Zur Absicherung wurde daher eine unabhängige Synthese durchgeführt, die **13** \triangleq **A** (und damit **14** \triangleq **C**) bestätigt⁹⁾.

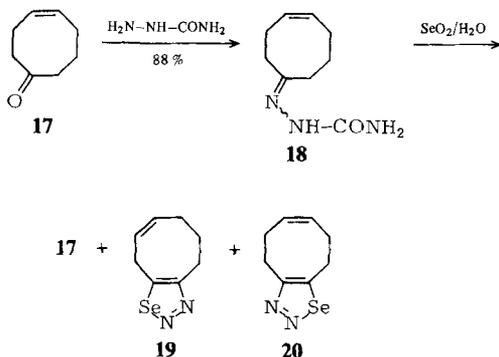


1-Cycloocten-3-in (**4**) reagiert also mit Butyllithium bzw. 2-Butyl-1,7-cyclooctadien-1-yllithium regiospezifisch in einer 1,2-Addition an die Dreifachbindung, wobei sich der organische Rest in 4-Stellungen anlagert.

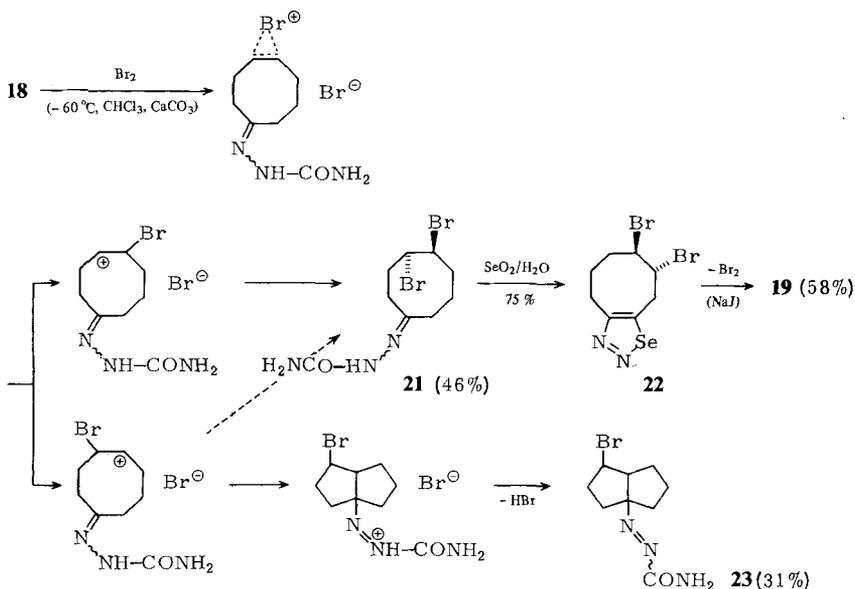


1-Cycloocten-4-in (2)

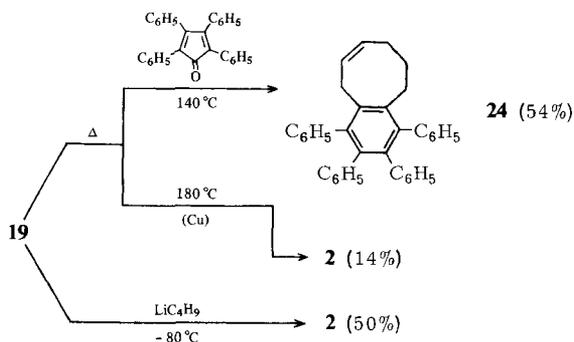
Der präparative Zugang zu **2** erwies sich als erheblich schwieriger. Zwar konnte auf übliche Weise aus dem Keton **17**¹⁰ das Semicarbazon **18** erhalten werden; mit Selen-dioxid entsteht jedoch ganz überwiegend **17** zurück. Die Konkurrenz zwischen Ringschluß und Hydrolyse¹¹ wird hier also zu Gunsten der Hydrolyse entschieden. In nur 2–3proz. Ausbeute entsteht ein 1:1-Gemisch der 1,2,3-Selenadiazole **19** und **20**.



Präparativ zum Ziel führt ein Weg, bei dem die Doppelbindung durch Bromierung geschützt wird. Da sich aus dem bromierten Keton mit Semicarbazidacetat kein einheitliches Semicarbazon gewinnen läßt, wurde das Semicarbazon **18** bromiert. Außer **21** erhält man durch transannularen Ringschluß des intermediären Carbenium-Ions die leuchtend gelbe Azoverbindung **23**. Mit Selen-dioxid bildet sich aus **21** regiospezifisch das 1,2,3-Selenadiazol **22**, das mit Natriumiodid zu **19** debromiert wird.

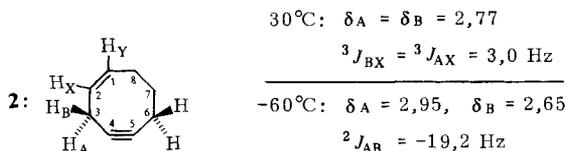


Die thermische Fragmentierung von **19** liefert 1-Cycloocten-4-in (**2**), das in situ mit Tetraphenylcyclopentadienon abgefangen werden kann oder durch Destillation in eine Kühlfalle in reiner Form zu isolieren ist. Besonders günstig ist die Butyllithium-Spaltung. Gemäß der gegenüber **4** kleineren Ringspannung^{2,7)} ist die Reaktivität von **2** verringert. Bei -80°C tritt keine Addition von Butyllithium auf.



2 ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch. Bei zehnstündigem Stehenlassen einer $7 \cdot 10^{-1}$ M CDCl_3 -Lösung bei 30°C tritt keine merkliche Zersetzung ein. Unter Sauerstoffausschluß kann **2** bei 0°C gelagert werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhält man bei Raumtemperatur für die beiden chemisch äquivalenten Protonen an C-3 ein Dublett, in dem noch die allylische Kopplung zu dem Proton an C-1 und Fernkopplungen zu den Protonen an C-6 angedeutet sind.

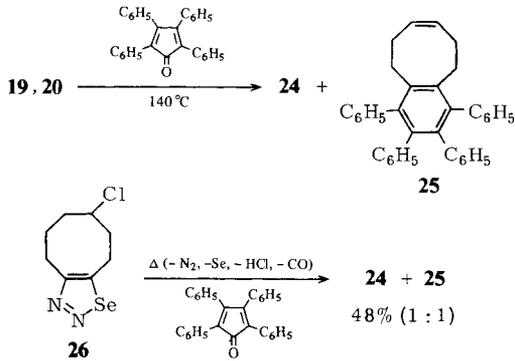


Bei -20°C (80 MHz) koalesziert das Signal zu einem breiten Singulett. Bei -60°C ist die Ringinversion von **2** so langsam, daß man für die Protonen an C-3 den AB-Teil eines ABX-Systems mit zusätzlichen Fernkopplungen erkennt. Bei der Koaleszenztemp. kann ein ΔG^\ddagger von 52 kJ/mol abgeschätzt werden.

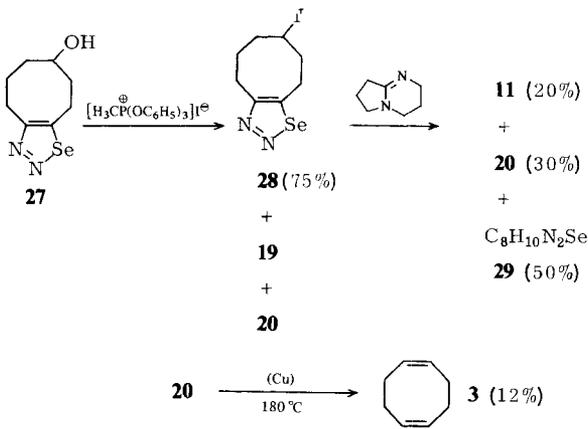
1-Cycloocten-5-in (**3**)

Erhitzt man das 1:1-Gemisch der Selenadiazole **19** und **20** mit Tetracyclon, dann erhält man die Abfangprodukte **24** und **25**.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führt die Thermolyse von **26**. Bereits bei der Herstellung von **26**¹²⁾ macht sich die leichte Dehydrochlorierung bemerkbar. Immerhin kann dabei nicht ganz ausgeschlossen werden, daß zunächst das Abfangprodukt von 5-Chlor-1-cyclooctin entsteht und dieses unter HCl-Abspaltung in **24** und **25** übergeht.



Um **20** in höherer Ausbeute darzustellen, haben wir versucht, **27** durch regioselective Dehydratisierung mit Methyltriphenoxyphosphoniumiodid ins Olefin zu überführen¹³. Bei der ¹³C-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion zeigt sich, daß die Umsetzung zum größeren Teil auf der Stufe der Iodverbindung stehenbleibt. Zur Vervollständigung der Eliminierung setzten wir daher das Gemisch in DMSO mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) um und erhielten die Produkte **11**, **20** und C₈H₁₀N₂Se (**29**). Die konjugierte Verbindung **11** entsteht dabei durch basenkatalysierte Umlagerung aus **19**. Durch säulenchromatographische Abtrennung von **20** und Thermolyse bei 180°C auf Cu-Pulver entsteht in 12proz. Ausbeute das gewünschte 1-Cycloocten-5-in (**3**). Es ist mit der von *Leupin* und *Wirz*¹⁴) beschriebenen Verbindung identisch.



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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr bzw. reiner Phase, Perkin-Elmer-Spektrometer 21. – PFT-¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektren: WP 80 Gerät der Firma Bruker. Deuteriochloroform als Lösungsmittel, δ -Werte auf TMS als internen Standard bezogen. Massenspektren: MAT 711 Instrument der Firma Varian, Ionisierungsenergie 70 eV. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

2-Cycloocten-1-on-semicarbazon (8): 5.0 g (40.3 mmol) 2-Cycloocten-1-on (**6**)^{5,6} werden zu einer filtrierten heißen Lösung von 4.0 g (35.8 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid und 3.3 g (40.3 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 50 ml Ethanol gegeben. Es wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und überschüssiges Keton werden anschließend i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Methylchlorid aufgenommen und die Lösung zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ zieht man das Lösungsmittel ab und erhält 6.27 g **8** als zähe, schwer kristallisierbare Masse, die jedoch rein genug ist für die weitere Umsetzung zu **10**. Kristallines **8** erhält man durch Tieftemperatur-Kristallisation (~ 80 °C) aus Methanol. Ausb. 3.9 g (60%, bez. auf Semicarbazid), Schmp. 158 °C. – IR (KBr): 3150, 2905/2830, 1670, 1585, 1463, 1110 cm⁻¹.

C₉H₁₅N₃O (181.2) Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.19 O 8.83

Gef. C 59.67 H 8.47 N 22.99 O 8.87

6,7,8,9-Tetrahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (10): Zu einer Lösung von 6.27 g (34.6 mmol) **8** in 300 ml Dioxan tropft man langsam unter Rühren eine gesättigte Lösung von 4.1 g (37 mmol) Selendioxid in Wasser. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. zieht man das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur im Rotationsverdampfer ab, nimmt in Ether auf und wäscht dreimal mit 50 ml Wasser. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (4 × 52 cm) mit Benzol. Nach einer ganz geringen Vorfraktion werden 3.6 g **10** (47%) als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

IR (rein): 2920/2850, 1645, 1500, 1450, 1322, 1273 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.95 (d von t, ³J = 11.8, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, 4-H), 6.10 (d von t, ³J = 11.8, ³J = 6.0 Hz, 1H, 5-H), 3.0–3.4 (m, 2H, 9-H), 2.0–2.5 (m, 2H, 6-H), 1.2–2.0 (m, 4H, 7-, 8-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159.5 (C-3a), 158.3 (C-9a), 135.8 (C-4), 119.9 (C-5), 28.8 (C-9), 26.5/25.6/22.7 (C-8, 7, 6). – MS (70 eV): *m/e* = 186 (20%, M – N₂, Selenmuster), 158 (27), 106 (29, M – N₂ – Se), 105 (100, M – N₂ – Se – H), 104 (27), 103 (40), 91 (57), 79 (92), 78 (89), 77 (76), 39 (47).

C₈H₁₀N₂Se (213.1) Ber. C 45.08 H 4.73 N 13.14 Se 37.05

Gef. C 44.87 H 4.56 N 12.98 Se 37.59

1-Cycloocten-3-in (4) durch Thermolyse von 10: In einem 10-ml-Rundkolben werden 15 g Elektrolytkupferpulver¹⁵ mit 1.0 g (4.7 mmol) **10** mittels Ether homogen vermischt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Kolben mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Apparatur wird mehrmals abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff gespült. Mit einer Vakuumpumpe und gedrosselter N₂-Zufuhr stellt man einen Druck von 50 Torr ein und taucht das Kölbchen in ein 180 °C heißes Ölbad (30–60 s). Danach erniedrigt man den Druck auf 1 Torr. Die aufgetaute Kühlfalle wird mit Ether gespült und das Lösungsmittel bei –10 °C im Rotationsverdampfer abgezogen. Das erhaltene Produkt ist noch leicht mit **10** verunreinigt. Deshalb chromatographiert man an Kieselgel mit Pentan bei –30 °C an einer gekühlten Säule (22 × 1.8 cm). Man erhält eine farblose intensiv riechende Flüssigkeit. Ausb. 25–35 mg (5–7%), Sdp. –23 bis –25 °C/0.25 Torr.

IR (rein): 2940/2860 (CH), 2180 (C≡C), 1650 (C=C), 1450 cm⁻¹. – Raman (CDCl₃): 2180.5 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.38 (d von t, ³J = 9.38, ⁴J = 1.37 Hz, 1H, 2-H), 6.44 (d von t, ³J = 9.38, ³J = 5.72 Hz, 1H, 1-H), 1.44–2.63 (m, 8H, 5,6,7,8-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.1 (C-1), 114.5 (C-4), 111.8 (C-2), 94.5 (C-3), 35.5 (C-8), 32.9/25.3 (C-6,7), 21.6 (C-5). –

MS (70 eV): $m/e = 106$ (64%, M^+), 105 (31), 91 (92), 78 (100), 77 (43), 52 (32), 51 (33), 39 (37). – Hochauflösung von M^+ (C_8H_{10}): Ber. 106.078247, Gef. 106.079020.

3-Cycloocten-1-on-semicarbazon (9): 2.0 g (16.1 mmol) 3-Cycloocten-1-on (**7**)^{4,6} werden zu einer filtrierten heißen Lösung von 2.0 g (17.9 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid und 2.0 g (24.4 mmol) Natriumacetat in 50 ml Ethanol gegeben. Es wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser bis zur Trübung fallen in der Kälte farblose Plättchen aus. Aus Methanol Ausb. 2.0 g (69%), Schmp. 174 °C. – IR (KBr): 3420, 3150, 2900/2830, 1683, 1580, 1463, 1430, 1102, 1080 cm^{-1} .

$C_9H_{15}N_3O$ (181.2) Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.19 O 8.83
Gef. C 59.41 H 8.52 N 22.98 O 9.09

4,5,6,7-Tetrahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (11): Zu einer Lösung von 1.0 g (5.52 mmol) **9** in 70 ml Dioxan wird eine gesättigte wäbr. Lösung aus 1.0 g (9.0 mmol) SeO_2 getropft. Nach 10 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel bei niedriger Temp. abgezogen, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung zweimal mit 25 ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (2 × 60 cm) mit Benzol. Man erhält eine leicht gelbe Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt. Ausb. 884 mg (75%).

IR (rein): 2940/2870, 1630, 1503, 1450, 1340, 1310, 1285 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.63$ (d, $^3J = 11.2$, 1H, 9-H), 6.06 (d von t, $^3J = 11.2$, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, 8-H), 3.05–3.5 (m, 2H, 4-H), 2.5–1.98 (m, 2H, 7-H), 1.35–1.98 (m, 4H, 5-, 6-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 159.0$ (C-3a), 153.2 (C-9a), 135.3 (C-9), 118.0 (C-8), 27.6 (C-4), 26.4/24.1/22.4 (C-7,6,5). – MS (70 eV): $m/e = 186$ (78%, $M - N_2$, Selenmuster), 185 (23), 184 (41), 171 (37), 106 (19, $M - N_2 - Se$), 105 (100), 103 (34), 91 (46), 79 (70), 78 (70), 77 (58), 51 (30), 39 (35).

$C_8H_{10}N_2Se$ (213.1) Ber. C 45.08 H 4.73 N 13.14 Se 37.05
Gef. C 44.90 H 4.62 N 13.17 Se 37.31

Thermolyse von 11: Unter den gleichen Bedingungen wie bei **10** erhält man in vergleichbaren Ausbeuten **4**.

Abfangreaktion von 4 mit Tetraphenylcyclopentadienon: Die Lösung von 51 mg (0.24 mmol) **10** oder **11** und 110 mg Tetracyclon (0.3 mmol) in 5 ml Xylol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Xylols wird an einer Säule (2 × 60 cm) mit Al_2O_3 (Akt.-St. I) und Benzol/Petrolether (60–90 °C) (3:7) chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man farblose Kristalle von **5,6,7,8-Tetrahydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (12)**, die aus Ether/Dichlormethan bei –80 °C umkristallisiert werden. Ausb. aus **10** 50 mg (45%), aus **11** 64 mg (58%), Schmp. 221–222 °C.

IR (KBr): 3020/3000, 2900/2830, 1600, 1493, 1442, 698 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.89$ (d, $^3J = 11.6$, 1H, 10-H), 5.64 (d von t, $^3J = 11.6$, $^3J = 4.4$ Hz, 1H, 9-H), 2.9–2.67 (m, 2H, 5-H), 2.39–2.1 (m, 2H, 8-H), 1.77–1.2 (m, 4H, 6-, 7-H), 7.1–6.78 (m, 20H, C_{ar} -H). – MS (70 eV): $m/e = 463/462$ (41/100%, M^+), 419 (11), 405 (14), 385 (21).

$C_{36}H_{30}$ (462.6) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.62 H 6.64

Fragmentierung von **10** mit Butyllithium

a) **Überschuß an Butyllithium**: Zur Lösung von 291 mg (1.37 mmol) **10** in 5 ml absol. THF werden bei –70 °C unter Rühren mit einer Spritze durch ein Septum langsam 1.25 ml (2.75 mmol) einer 20proz. BuLi-Lösung in Hexan so getropft, daß die Temp. –60 °C nicht übersteigt. Nach 10 min gibt man 1.5 ml Methanol zu und läßt erwärmen. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wird dreimal mit 20 ml Petrolether (30–50 °C) extrahiert. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird an einer Säule

(2 × 60 cm) mit Kieselgel und Petrolether (30–50 °C) chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man *1-Butyl-1,3-cyclooctadien* (**13**). Bei den weiteren Fraktionen handelt es sich um verschiedene Selenverbindungen, die nicht näher untersucht wurden. Ausb. 94 mg (42%) **13**, Sdp. 101 °C/15 Torr.

IR (rein): 2940/2870, 1642, 1451, 693 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.86–5.37 (m, 3H, 2-, 3-, 4-H), 4.72–1.80 (m, 6H), 1.78–1.06 (m, 8H), 1.06–0.68 (t, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.5 (C-1), 130.4 (C-3), 126.3 (C-4), 121.3 (C-2), 38.0/30.9/30.3/29.0/23.8/23.3/22.6 (CH₂-Gruppen), 14.0 (CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 164 (37%, M⁺), 135 (17), 121 (29), 107 (49, M – Bu), 93 (50), 91 (35), 80 (32), 79 (100), 77 (31). – Hochauflösung (C₁₂H₂₀): Ber. 164.156494, Gef. 164.156544.

b) *Äquivalente Menge Butyllithium*: Bei –80 °C gibt man langsam zu einer Lösung 2.13 g (10 mmol) **10** in 25 ml absol. THF mittels einer Spritze 6.1 ml (10 mmol) einer 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan, so daß –60 °C nicht überschritten werden. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung fügt man 10 ml Methanol und danach 10 ml Wasser hinzu. Nach Erwärmen gibt man weitere 50 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit 100 ml Petrolether (30–50 °C), trocknet mit MgSO₄ und dampft ein. Das gelbe Öl wird an einer Säule (3.5 × 200 cm) mit Kieselgel und Petrolether (30–50 °C) chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man 420 mg **13** (26%). Als zweite Fraktion erhält man als zähes Öl *1-Butyl-2-(1,3-cyclooctadien-1-yl)-1,3-cyclooctadien* (**14**). Ausb. 340 mg (25%), Sdp. 108–110 °C/0.1 Torr.

IR (rein): 2940/2880, 1635, 1451, 698 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.85–5.40 (m, 5H, olefin. H), 4.7–1.8 (m, 10H, allyl. CH₂), 1.8–1.06 (m, 12H, übrige CH₂), 0.9 (t, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.2, 136.9, 136.6 (quartäre olefin. C), 130.8, 130.6, 129.7, 126.2, 123.8 (H-tragende olefin. C), 33.4, 31.5, 31.4, 30.5, 29.1, 28.9, 24.5, 23.2, 23.2, 23.2, 23.1 (CH₂), 14.1 (CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 270 (4%, M⁺), 213 (5, M – Bu), 164 (49, M – C₈H₁₁), 121 (37), 107 (59, M – C₁₂H₁₈), 93 (54), 91 (51), 80 (37), 79 (100), 71 (34), 67 (33), 57 (67), 55 (33), 43 (50), 41 (36). C₂₀H₃₀ (270.5) Ber. C 88.49 H 11.51 Gef. C 88.58 H 11.63

c) *Unterschuß von Butyllithium*: Bei –80 °C gibt man innerhalb von 10 s zu einer Lösung von 640 mg (3.0 mmol) **10** in 10 ml absol. THF mittels einer Spritze 1.83 ml (3.0 mmol) einer 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan. Anschließend werden sofort 1.5 ml Methanol und 1.5 ml Wasser zugefügt, um noch vorhandenes Butyllithium und andere lithiumorganische Verbindungen zu zersetzen¹⁶. Nach Erwärmen auf 0 °C gießt man auf zerstoßenes Eis und extrahiert dreimal mit 20 ml Pentan. Nach Trocknen mit MgSO₄ zieht man bei –10 °C das Solvens im Rotationsverdampfer ab und chromatographiert den Rückstand bei –20 °C an einer gekühlten Säule (2 × 80 cm) mit Kieselgel/Pentan. Als erste Fraktion erhält man eine Spur von **13** und als zweite Fraktion 59 mg (19%) **4**.

Fragmentierung von 11 mit Butyllithium: Wenn man die oben für **10** angegebenen Arbeitsbedingungen anwendet, erhält man die gleichen Produkte und analoge Ausbeuten.

Einführung von Deuterium: Man zersetzt **10** wie im Verfahren b) beschrieben, wobei man statt CH₃OH CD₃OD verwendet. Nach der Aufarbeitung liegen die praktisch vollständig deuterierten Verbindungen vor:

1-Butyl-[2-D]-1,3-cyclooctadien: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.4 (C-1), ein C-2-Signal fehlt, 130.3 (C-3), 126.3 (C-4).

1-Butyl-2-([2-D]-1,3-cyclooctadien-1-yl)-1,3-cyclooctadien: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 136.6/137.0 (C-1/C-2), 142.1 (C-1'), ein C-2'-Signal fehlt, 130.7 (C-3'), 130.6/129.8 (C-3'/C-4), 126.2 (C-4').

1-Butyl-3-cycloocten-1-ol (15): Zu einer auf übliche Weise hergestellten Grignardverbindung aus 3.0 g (21.9 mmol) 1-Brombutan und 534 mg (22.0 mmol) Magnesiumspänen in 7 ml Ether tropft man eine Lösung von 2.18 g (17.58 mmol) 3-Cycloocten-1-on (**7**) in 2 ml Ether und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit 2.5 g Eis gibt man 50proz. NH₄Cl-Lösung hinzu, bis sich der Niederschlag aufgelöst hat, extrahiert dreimal mit 20 ml Ether, wäscht mit 20 ml Wasser und trocknet mit MgSO₄. Die Destillation bei 93°C/1.7 Torr liefert 1.43 g (45%) **15**, eine zähe farblose Flüssigkeit.

IR (rein): 3420, 2950/2890, 1658, 1472 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.95–5.42 (m, 2H, 3-, 4-H), 2.5–1.83 (m, 4H allyl. H), 1.78–1.09 (m, 13H, übrige CH₂-Gruppen und OH-Gruppe, deren Signal bei D₂O-Zugabe austauscht), 0.9 (t, 3H, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 182 (22%, M⁺), 164 (5, M – H₂O), 153 (23, M – C₂H₅), 125 (89, M – C₄H₉), 113 (89), 97 (100), 85 (83), 82 (56), 80 (65), 79 (58), 67 (63), 58 (77), 57 (74), 55 (91), 41 (76).

C₁₂H₂₂O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.87 H 12.32

1-Butyl-1,3-cyclooctadien (13) durch Dehydratisierung von 15: In einer Rückflußapparatur mit Wasserabscheider wird die Lösung von 1.3 g (7.14 mmol) **15** und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator in 40 ml Benzol 1 h 50 min gekocht. Danach wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung zweimal mit 25 ml Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Destillation bei 101°C/15 Torr erhält man 666 mg (57%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach GC (APZ, 150°C) aus **13** (80%) und einer Verbindung der Summenformel C₁₂H₂₀ (**16**) (20%) besteht. Die GC-Identifizierung wurde noch durch ein ¹³C-NMR-Spektrum abgesichert. Auf eine Trennung und weitere Charakterisierung von **16** wurde verzichtet.

4-Cycloocten-1-on-semicarbazon (18): 1.74 g (14.03 mmol) 4-Cycloocten-1-on (**17**)^{6,10} werden zu einer filtrierten heißen Lösung von 4.0 g (35.9 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid und 4.0 g (48.8 mmol) Natriumacetat in 30 ml Ethanol gegeben. Dann wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser bis zur Trübung fallen in der Kälte farblose Nadeln aus, die aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.23 g (88%), Schmp. 156–157°C. – IR (KBr): 3170, 2910/2840, 1670, 1570, 1465, 1112, 726 cm⁻¹.

C₉H₁₅N₃O (181.2) Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.19 O 8.83
Gef. C 59.56 H 8.46 N 23.35 O 8.63

Umsetzung von 18 mit Selendioxid: Die Reaktion wurde wie für **8** und **10** beschrieben vorgenommen. Nach der Aufarbeitung erhält man ein Gemisch, das ganz überwiegend aus dem Ausgangsketon **17** besteht. Auch bei Verzicht auf Wasser und Zugabe von festem Selendioxid dominiert die Hydrolyse des Semicarbazons. Der geringe Anteil der beiden 1,2,3-Seleniadiazole **19** und **20** (je 1–1.5%) wurde durch die Abfangreaktion mit Tetracyclon bestimmt.

4,5-Dibromcyclooctanon-semicarbazon (21): Zu einer Lösung von 10 g (55.2 mmol) **18** in 400 ml absol. Chloroform gibt man 10 g CaCO₃-Pulver. Bei –60°C wird unter Rühren die Lösung von 8.84 g Brom (55.3 mmol) in 40 ml Chloroform langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen, filtriert das CaCO₃ ab, dampft die Lösung ein, nimmt mit 50 ml Methanol auf und versetzt mit 800 ml Wasser. Es fällt ein Niederschlag aus, den man mehrmals mit Aceton wäscht und trocknet. Ausb. 8.66 g (46%), analysenreines, farbloses Pulver, Schmp. 153°C (Zers.). – IR (KBr): 3450/3200, 2940, 1685, 1570, 1465, 1102, 769, 697 cm⁻¹.

C₉H₁₅Br₂N₃O (341.0) Ber. C 31.69 H 4.43 Br 46.86 N 12.32 O 4.70
Gef. C 31.59 H 4.50 Br 46.83 N 12.24 O 4.84

Das gelbe Filtrat wird eingedampft und an Kieselgel mit Methylenechlorid/Ether (5:1) chromatographiert. Man erhält 4.45 g (31%) gelbe, plättchenartige Kristalle von (*4-Brombicyclo[3.3.0]*-

oct-1-yl)diazencarboxamid (**23**), die, aus Benzol/Petrolether (1:1) umkristallisiert, bei 69°C schmelzen.

IR (KBr): 3350, 2990/2900, 1750, 1720, 1455, 1355, 715 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$ ($\epsilon = 49$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.78$ (breit, 1H, NH), 6.29 (breit, 1H, NH), 4.55–4.30 (m, 1H, CHBr), 3.0–2.78 (m, 1H, 5-H), 2.55–1.38 (m, 10H, CH_2 -Gruppen). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.8$ (CO), 90.5 (C-1), 53.8/52.4 (C-4,5), 38.1/35.8/34.3/31.4/25.7/(C-2,3,6,7,8). – MS (70 eV): $M^+ < 1\%$, $m/e = 189/187$ (7%, $M - \text{N}_2\text{CONH}_2$), 79 (100), 44 (68).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}$ (260.1) Ber. C 41.55 H 5.42 Br 30.72 N 16.15 O 6.16
Gef. C 41.71 H 5.17 Br 30.98 N 15.93 O 6.21

7,8-Dibrom-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (**22**): Zu einer Lösung von 8.34 g (24.46 mmol) **21** in 400 ml Dioxan wird bei Raumtemp. langsam unter Rühren eine gesätt. wäbr. Lösung von 8.5 g (76.6 mmol) SeO_2 getropft. Nach 14 h wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen und die Lösung dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 und Eindampfen wird an einer Säule (4 × 50 cm) mit Kieselgel und Benzol chromatographiert. Man erhält 6.68 g (75%) nahezu farblose Kristalle, die, aus Hexan umkristallisiert, bei 95–96°C schmelzen.

IR (KBr): 2920, 1513, 1455, 1310, 1282, 1258 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.82$ (m, 1H, 8-H), 4.50 (m, 1H, 7-H), 4.0–2.8 (m, 4H, 4-, 9-H), 2.5–1.7 (m, 4H, 5-, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 160.5$ (C-3a), 152.5 (C-9a), 55.9/55.6 (C-8,7), 30.7/28.6/27.6/25.4 (C-9,6,5,4). – MS (70 eV): $m/e = 346$ (9%, $M - \text{N}_2$, Selenmuster), 186 (71, $M - \text{N}_2 - \text{Br}_2$), 185 (69), 184 (44), 183 (51), 106 (97, $M - \text{N}_2 - \text{Se} - \text{Br}_2$), 105 (100), 104 (98), 103 (62), 91 (86), 79 (96), 78 (73), 77 (70), 39 (56).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Se}$ (373.0) Ber. C 25.76 H 2.70 Br 42.85 N 7.51 Se 21.18
Gef. C 26.01 H 2.70 Br 43.07 N 7.50 Se 20.72

4,5,6,9-Tetrahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (**19**): 40 ml n-Propanol, 5 ml Wasser und 28 g NaI werden in einem Rundkolben auf 95–105°C erhitzt. Dazu gibt man 2.25 g (6.03 mmol) **22** und rührt 5 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen wird eine Lösung von 1.0 g Natriumthiosulfat in 50 ml Wasser zur Entfernung des entstandenen Iods zugegeben. Man ethert aus, trocknet mit MgSO_4 und trennt die Polymeren an einer kurzen Kieselgelsäule mit Benzol ab. Das so gewonnene Produkt enthält noch etwa 40% Ausgangsverbindung. Daher wird das obige Verfahren wiederholt. Nach der Chromatographie an einer Kieselgelsäule (3 × 80 cm) mit Benzol erhält man 745 mg (58%) einer blaßgelben Flüssigkeit (**19**), die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

IR (rein): 2950/2880, 1658, 1510, 1460, 1360, 1300, 1283, 883, 810, 759 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.9 - 5.4$ (m, 2H, 7-, 8-H), 3.76 (d, 2H, 9-H), 3.35 (t, 2H, 4-H), 2.2–1.86 (m, 2H, 6-H), 1.8–1.46 (m, 2H, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 159.2$ (C-3a), 158.9 (C-9a), 130.4/126.9 (C-8,7), 26.7/25.9/25.4/24.0 (C-9,5,6,4). – MS (70 eV): $m/e = 186$ (7%, $M - \text{N}_2$, Selenmuster), 106 (15%, $M - \text{N}_2 - \text{Se}$), 105 (100, $M - \text{N}_2 - \text{Se} - \text{H}$), 91 (35), 79 (55), 78 (39), 77 (43).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Se}$ (213.1) Ber. C 45.08 H 4.73 N 13.14 Se 37.05
Gef. C 45.18 H 4.66 N 12.95 Se 37.21

1-Cycloocten-4-in (**2**)

a) *Durch Thermolyse von 19*: Die Thermolyse wurde nach der Vorschrift für die thermische Gewinnung von **4** vorgenommen. Aus 1.093 g (5.13 mmol) **19** erhält man 75 mg (14%) **2**, eine farblose intensiv riechende Flüssigkeit, die bei 11–12°C erstarrt. – IR (rein): 2960/2880, 2280, 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1635, 1452, 696 cm^{-1} . – Raman (CDCl_3): 2212 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.9 - 5.37$ (m, 2H, 1-, 2-H), 2.87–2.62 (m, 2H, 3-H), 2.42–2.0 (m, 4H, 7-, 8-H), 1.94–1.56 (m, 2H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 133.1/129.8$ (C-1,2), 96.0/95.8 (C-4,5),

26.9/26.8 (C-7,8), 20.2/20.0 (C-3,6). – MS (70 eV): $m/e = 106$ (22%, M^+), 105 (31, $M - H$), 91 (100), 78 (42); Hochauflösung von M^+ (C_8H_{10}): Ber. 106.078247, Gef. 106.078021.

b) *Durch Fragmentierung von 19 mit Butyllithium*: Zu einer Lösung von 335 mg (1.57 mmol) **19** in 10 ml absol. THF werden bei -80°C unter Rühren mit einer Spritze so langsam 0.96 ml (1.57 mmol) einer 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan getropft, daß die Temperatur -60°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der N_2 -Entwicklung gibt man 2 ml Methanol und 2 ml Wasser hinzu und läßt erwärmen. Nach Zugabe von Eisstücken extrahiert man dreimal mit 50 ml Pentan und dampft bei 0°C ein. Nach Chromatographie an einer Säule (2×50 cm) mit Kieselgel und Pentan erhält man 83 mg (50%) **2**.

5,6,7,10-Tetrahydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (24): Man erhitzt die Lösung von 70 mg (0.33 mmol) **19** und 151 mg (0.39 mmol) Tetracyclon in 7 ml Xylol 1 h unter Rückfluß. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie an 50 g Al_2O_3 (Akt.-St. 1) mit Petrolether (60– 90°C)/Benzol (7:3) erhält man 82 mg (54%) Abfangprodukt. Schmp. 207–208 $^\circ\text{C}$ (Ether + wenig CH_2Cl_2 bei -80°C).

IR (KBr): 3080/3020, 2930/2850, 1600, 1495, 1442, 742, 698 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 7.1 - 6.76$ (m, 20H), 5.86–5.45 (m, 2H, 8-, 9-H), 3.33–3.30 (d, 2H, 10-H), 2.90 (t, 2H, 5-H), 2.3–1.84 (m, 2H, 7-H), 1.57–1.22 (m, 2H, 6-H). – MS (70 eV): $m/e = 462$ (100%, M^+), 396 (34), 395 (93, $M - C_5H_7$).

$C_{36}H_{30}$ (462.6) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.57 H 6.61

Thermolyse von 19/20 bzw. 26 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon: Die Umsetzung und Aufarbeitung wird wie bei **10** oder **11** durchgeführt. Aus einem 1:1-Gemisch von **19** und **20** oder aus reinem **26** erhält man jeweils ein 1:1-Gemisch aus **24** und **25** (48–60%). Die Identifizierung erfolgte durch spektroskopischen Vergleich mit den reinen Abfangprodukten **24** bzw. **25**.

4,5,8,9-Tetrahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (20): Die Lösung von 3.48 g (15.13 mmol) **27**¹²⁾ in 10 ml absol. HMPT wird bei Raumtemp. zu einer Lösung von 20 g Methyltriphenoxyphosphoniumiodid in 120 ml absol. HMPT getropft. Nach 18 h Rühren wird in 600 ml Wasser geschüttelt und viermal mit 100 ml Petrolether (30– 50°C) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Eindampfen des Solvens werden 2.56 g Rückstand erhalten, die laut $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum außer **19** und **20** hauptsächlich **28** enthalten.

Zur Vervollständigung der Eliminierung löst man den Rückstand in 40 ml DMSO, versetzt bei Raumtemp. mit 1.3 ml (10.52 mmol) DBN, schüttelt nach 15 h Rühren in 150 ml Wasser und extrahiert viermal mit je 40 ml Petrolether (30– 50°C). Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ werden 1.6 g eines gelben Öls erhalten, das sich laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektralen aus 50% einer Verbindung $C_8H_{10}N_2Se$ (**29**)¹⁷⁾, 20% **11** und 30% **20** zusammensetzt. Die Trennung erfolgt an einer Kieselgelsäule (2×80 cm) mit Benzol, wobei die gewünschte Verbindung **20** als 3. Fraktion erhalten wird. **20** ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

IR (rein): 2920/2830; 1655, 1510, 1480, 1445, 1360, 1305, 882, 765, 712 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 5.78 - 5.22$ (m, 2H, 6-, 7-H); 3.78–3.19 (m, 4H, 4-, 9-H); 2.78–2.44 (m, 4H, 5-, 8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 159.4$ (C-3a); 158.8 (C-9a); 129.3/ 127.1 (C-7,6); 27.8/27.6/27.4/25.5 (C-9,8,5,4). – MS (70 eV): $m/e = 185$ (20%, $[M - N_2 - H]^+$, Selenmuster), 106 (20), 105 (100), 104 (18), 103 (21), 91 (40), 79 (76), 78 (25), 77 (33), 39 (27).

$C_8H_{10}N_2Se$ (213.1) Ber. C 45.08 H 4.73 N 13.14 Se 37.05

Gef. C 45.17 H 4.61 N 12.92 Se 37.30

1-Cycloocten-5-in (3) durch Thermolyse von 20: Thermolyse und Isolierung werden wie die Gewinnung von **4** aus **10** vorgenommen. Aus 82 mg (0.38 mmol) **20** erhält man 5.0 mg (12%) **3** (Schmp. -10°C). Die Identifizierung wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einem authentischen Produkt¹⁴⁾ vorgenommen.

Literatur

- 1) ^{1a)} *A. Krebs* und *D. Byrd*, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 66 (1967). – ^{1b)} *A. S. Lankey* und *M. A. Ogliaruso*, *J. Org. Chem.* **36**, 3339 (1971).
- 2) *H. Petersen*, *H. Kolshorn* und *H. Meier*, *Angew. Chem.* **90**, 483 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 461 (1978).
- 3) Vgl. *H. Meier*, *Synthesis* **1972**, 235.
- 4) *A. C. Cope* und *P. E. Peterson*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1643 (1959).
- 5) *E. W. Garbisch*, *J. Org. Chem.* **30**, 2109 (1965).
- 6) *N. Heap* und *G. H. Whitham*, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 164.
- 7) Vgl. dazu *H. Meier*, *H. Petersen* und *H. Kolshorn*, *Chem. Ber.* **113**, 2398 (1980), nachstehend.
- 8) Vgl. *H. Neunhoeffer* und *W. K. Franke* in *Methoden der organ. Chemie*, (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. V, 1 d, S. 687, Thieme, Stuttgart 1972, und dort zit. Lit.
- 9) Vgl. *C. Agami* und *J. Levisalles*, *J. Organomet. Chem.* **64**, 281 (1974).
- 10) *A. C. Cope*, *G. A. Berchtold*, *P. E. Peterson* und *S. H. Sharman*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6366 (1960).
- 11) *H. Meier*, *S. Schniepp* und *W. Combrink*, *Chem.-Ztg.* **99**, 461 (1975).
- 12) *H. Meier* und *H. Petersen*, *Synthesis* **1978**, 596.
- 13) Vgl. *R. O. Hutchins*, *M. G. Hutchins* und *C. A. Milewski*, *J. Org. Chem.* **37**, 4190 (1972).
- 14) *W. Leupin* und *J. Wirz*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1663 (1978).
- 15) Bei der Verwendung von Kupfer kann die auf Glaspulver²⁾ beobachtete Bildung von 1,4-Diseleninen unterdrückt werden.
- 16) Man kann auch von vornherein mit einem Unterschuß an Butyllithium arbeiten.
- 17) **29** enthält keine olefinische Doppelbindung. Vermutlich handelt es sich um eine tricyclische Verbindung. Weitere Untersuchungen sind im Gang.

[375/79]