

Die symmetrischen Cyclooctadienine: 1,5-Cyclooctadien-3-in und 1,3-Cyclooctadien-6-in

Toni Echter und Herbert Meier *

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becher-Weg 18–20, 6500 Mainz

Eingegangen am 27. Dezember 1983

Die Titelverbindungen **16** und **17**, hoch gespannte Kohlenwasserstoffe aus der C_8H_8 -Reihe, können auf sechs- bzw. siebenstufigen Synthesewegen aus 1,5-Cyclooctadien (**1**) bzw. Cyclooctatetraen (**2**) hergestellt und in reiner Form isoliert werden. Ihre Stabilität und ihr chemisches Verhalten werden diskutiert. Dabei stehen Di- und Oligomerisierungen einerseits und Diels-Alder-Reaktionen andererseits im Vordergrund. **16** und **17** sind sehr reaktive Dienophile; **17** ist darüber hinaus auch als Dien einzusetzen.

The Symmetrical Cyclooctadienyne:

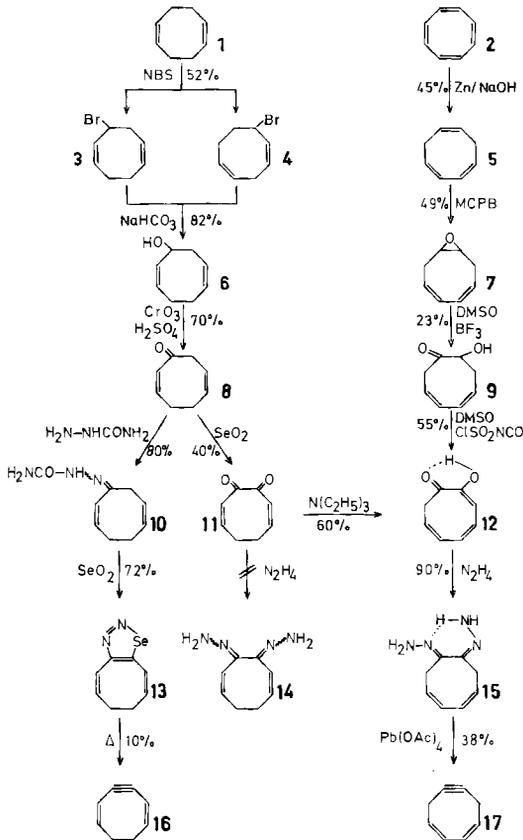
1,5-Cyclooctadien-3-yne and 1,3-Cyclooctadien-6-yne

Starting with 1,5-cyclooctadiene (**1**) and cyclooctatetraene (**2**), respectively, the title compounds **16** and **17**, highly strained members of the C_8H_8 -series, can be generated in six or seven steps and isolated in pure state. Their stability and their chemical behaviour is discussed. Di- and oligomerisations on the one hand and Diels-Alder reactions on the other are mainly concerned. **16** and **17** are very reactive dienophiles; moreover **17** can also be used as a diene.

Synthesen

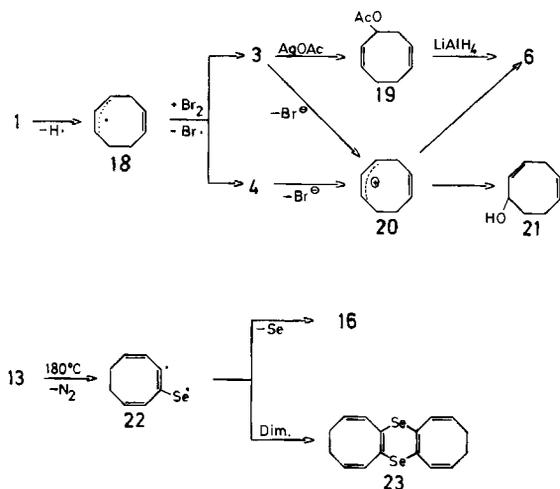
Die vier isomeren Cyclooctadienine¹⁾ sind hoch gespannte und hoch reaktive Verbindungen. Dennoch können 1,5-Cyclooctadien-3-in (**16**)²⁾ und 1,3-Cyclooctadien-6-in (**17**)³⁾ in reiner Form isoliert werden. Das nachfolgende Reaktionsschema gibt einen Überblick über die Synthesewege.

1,5-Cyclooctadien (**1**) wird nach Wohl-Ziegler bromiert⁴⁾. Dabei entsteht laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ein 1:1-Gemisch der Monobromide **3** und **4**. Durch fraktionierende Kristallisation kann **3** angereichert und mit Silberacetat zum 1-Acetoxy-2,6-cyclooctadien (**19**) umgesetzt werden⁵⁾. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum Alkohol **6**. Präparativ besser ist jedoch das Gemisch **3/4** mit $NaHCO_3$ in Aceton/Wasser schonend zu hydrolysieren. Der für die Bromierung nachteiligen Mesomerie des Allylradikals **18** steht bei der nucleophilen Substitution eine Mesomerie des Allylkations **20** gegenüber, die fast vollständig zu **6** mit der gewünschten Substituentenposition führt. Der isomere Alkohol **21** bildet sich allenfalls in ganz geringem Umfang. Durch Jones-Oxidation erhält man das Keton **8**⁵⁾, dessen Semicarbazon **10** das 1,2,3-Selenadiazol **13** liefert. Das *Z/E*-Verhältnis von **10** spielt für die Effektivität der Ringschlußreaktion keine Rolle⁶⁾. In $CDCl_3$ beträgt es 1:2. In dem verwendeten Medium Dioxan/ H_2SeO_3 tritt eine im Vergleich zur Ringschlußreaktion schnelle *Z/E*-Isomerisierung



auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** zeigt in CDCl_3 zwei Dubletts bei $\delta = 7.02$ ($^3J = 12.1$ Hz) und 6.58 ($^3J = 11.2$ Hz) für 4-H und 9-H. Die Multiplettsignale von 5-H und 8-H bei $\delta = 6.22$ und 6.26 überlagern sich teilweise. Die gesättigten Protonen an C-6 und C-7 ergeben eine „trägerisch“ einfache Absorption aus drei nahezu intensitätsgleichen Linien bei $\delta = 2.44$, 2.48 und 2.50 . Im breitband-entkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennt man acht chemisch nicht äquivalente ^{13}C -Kerne. Die Signale der C-Kerne 4, 5, 8 und 9 bei $\delta = 120.9$, 138.9 , 137.0 und 119.0 spalten im gekoppelten Fall in je ein Dublett mit den $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten 185.8 , 199.9 , 196.3 und 188.0 Hz auf. Zur Einzelzuordnung wurden heteronukleare Doppelresonanzexperimente durchgeführt. Die gesättigten C-Atome 6 und 7 haben die ^{13}C -Verschiebungen $\delta = 27.9$ und 27.1 . Die genaue Zuordnung der quartären C-Atome 3a und 9a bei $\delta = 156.2$ und 154.0 basiert auf der Messung der ^{13}C - ^{77}Se -Kopplungen: $^1J_{\text{Se,C-9a}} = 127.9$ Hz, $^2J_{\text{Se,C-3a}} = 34.9$ Hz.

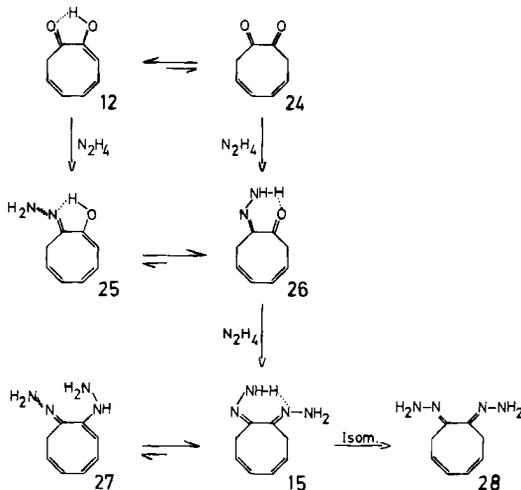
Die Thermolyse von **13** an Kupferpulver bei 180°C führt unter Abspaltung von Stickstoff zu **22**, das durch Seleneliminierung in **16** übergeht bzw. durch Dimerisierung das 1,4-Diselenin **23** bildet.



Bei der Oxidation von **8** mit Selendioxid erhält man das Diketon **11**⁷⁾. Der Zugang zum Dienin **16** durch Oxidation des Dihydrasons **14** mit Bleitetraacetat unter besonders milden Bedingungen scheitert an dem Schritt **11** → **14**, da bei der Reaktion von **11** mit Hydrazin auch die olefinischen Doppelbindungen angegriffen werden. **11** ist jedoch eine interessante Zwischenstufe für die Gewinnung des isomeren Dienins **17**; mit Triethylamin erhält man nämlich das 1,7- π -Homotropolon **12**⁷⁾, das sich im Gegensatz zu Tropolon mit Hydrazin bei -20°C glatt zum Dihydrason **15** umsetzt. Dabei liegt **12** praktisch vollständig in der Enolform vor.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Hydroxy-2,4,6-cyclooctatrien-1-on (**12**) in CDCl₃ erhält man für C-1 bis C-8 die Signale bei $\delta = 186.5, 156.8, 111.8, 131.1^*, 130.8^*, 125.9^*, 124.7^*$ und 40.2 . Eine Diketo-Form ist genauso wenig zu erkennen wie eine Bisenol-Form. Das wird durch das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum bestätigt. In Benzol liegt bei Raumtemperatur eine C₁-Konformation vor. Die breiten Signale im Bereich der beiden chemisch nicht äquivalenten gesättigten Protonen an C-8 ($\delta = 2.08$ und 3.22) lassen jedoch erkennen, daß man in der Nähe des Koaleszenzpunktes der Ringinversion ist. Die olefinischen Protonen erzeugen scharfe Signale bei $\delta = 6.40$ (d, ³J = 8.5 Hz, 3-H), 5.94 (m, 4-H), 6.10 (4 Linien, 5-H), 5.95 (m, 6-H) und 5.14 (q, 7-H). Das OH-Proton liefert eine breite Bande bei $\delta = 7.7$. Die Dihydrasonbildung kann entweder über einen ganz geringen Gleichgewichtsanteil des Diketons **24** verlaufen oder über **25**, bei dem die Ketoform **26** schon bevorzugt sein sollte. Das Dihydrason liegt im Gegensatz zum Diketon praktisch vollständig in der tautomeren Form **15** vor. Von den drei möglichen Konfigurationen bildet sich zunächst spezifisch die (E,Z)-Konfiguration. **15** zeigt im ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ zwei Signale für die quartären C-Atome ($\delta = 143.3$ und 141.3), vier Signale für die olefinischen C-Atome ($\delta = 128.6, 127.6, 125.2$ und 123.7) und zwei Signale für die Methylenkohlenstoffe ($\delta = 36.1$ und 27.5). Das 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ liefert ein komplexes Multipllett bei $\delta = 5.2 - 6.0$. D₂O-Austausch beweist, daß darin neben den olefinischen Protonen auch die NH-Protonen stecken. Die Methylengruppen absorbieren eng benachbart bei $\delta =$

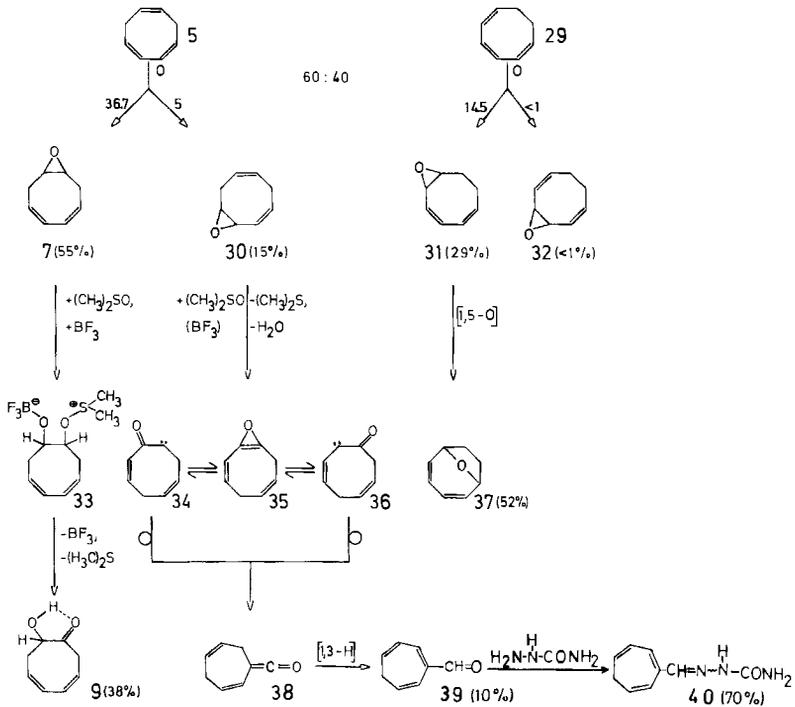
3.05. Die Aufspaltung dieses scheinbaren Dubletts erreicht man durch eine Aufnahme in CD_3OD . Längeres Stehenlassen bei 25°C in CDCl_3 bewirkt eine irreversible Umwandlung von **15** in die thermodynamisch stabilere (*E,E*)-Konfiguration **28**. Das ^{13}C -Spektrum zeigt vier neue Signale bei $\delta = 143.9$ (C-1,2), 128.5/127.3 (C-4,5,6,7) und 35.6 (C-3,8). Die ^1H -NMR-Absorptionen verändern bei gleicher Lage ihr Aufspaltungsmuster.



Ein alternativer Zugang zu **12** und **15** besteht auf der Basis von Cyclooctatetraen (**2**), das mit Zink in alkoholischer Natronlauge reduziert wird^{8,9}). In 75proz. Ausbeute erhält man ein 60:40-Gemisch aus 1,3,6-Cyclooctatrien **5** und dem isomeren 1,3,5-Cyclooctatrien (**29**). Ohne Trennung kann man die Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure einleiten. Würden alle Doppelbindungen im selben Ausmaß reagieren, dann müßte man eine prozentuale Verteilung der vier isomeren Epoxide im Verhältnis 7:30:31:32 = 20:40:27:13 erhalten. Das tatsächliche Produktverhältnis beträgt 55:15:29: < 1%. Daraus ergibt sich für die vier verschiedenen Doppelbindungen von **5** und **29** die im Reaktionsschema angegebene Abstufung der Reaktivitäten von 36.7: 5.0: 14.5: < 1. Das gewünschte Epoxid **7** entsteht also ganz bevorzugt, da offensichtlich die Reaktivität der isolierten Doppelbindung am größten ist.

Die von *Radlick* und *Winstein* durchgeführte Epoxidierung von **5** mit H_2O_2 /Acetonitril liefert ein 50:50-Gemisch von **7** und **30**¹⁰); d. h. die Selektivität fällt bei diesem Oxidationsmedium wesentlich geringer aus.

Ein Vergleichsexperiment mit aus **3** durch Dehydrobromierung gewonnenem reinem Trien **29** führte mit *m*-Chlorperbenzoesäure/Methylenchlorid zu einem 90:10-Gemisch von **31** und **32**. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Beobachtungen von *Heap*, *Green* und *Whitham*¹¹) überein, die bei der Umsetzung von **29** mit Peressigsäure/Methylenchlorid eine 95:5-Verteilung erhielten. Die Charakterisierung der isomeren Epoxide erfolgte vor allem mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Tab. 1).

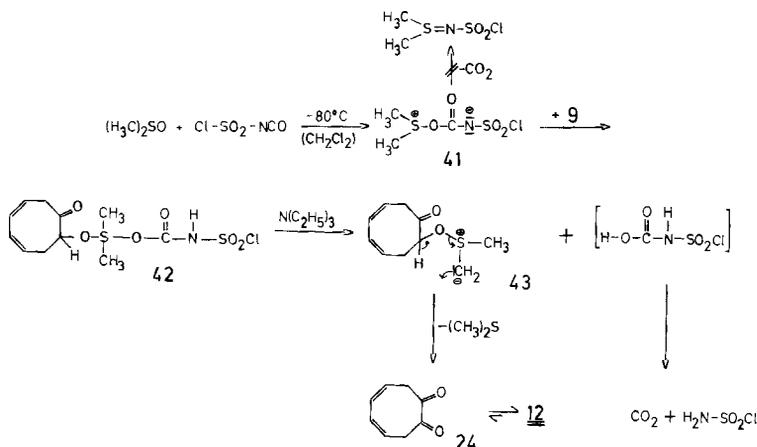
Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten der Epoxycyclooctadiene (δ -Werte in CDCl_3 bez. TMS als int. Standard)

| Verbindung | CH_2 -Gruppen | Epoxid-CH | olef. CH |
|------------|------------------------|------------|----------------------------|
| 7 | 27.9 | 54.1 | 127.1, 128.1 |
| 30 | 27.0, 29.4 | 54.7, 55.4 | 125.3, 125.4, 126.1, 127.1 |
| 31 | 25.4, 26.2 | 53.5, 56.1 | 122.5, 123.6, 128.6, 128.9 |
| 32 | 27.5 | 55.8 | 123.8, 128.7 |

Die aufwendige Trennung der konstitutionsisomeren Epoxide kann unterbleiben, weil die nachfolgende Umsetzung mit Dimethylsulfoxid/ BF_3 ¹²⁾ die einzelnen Epoxide in Verbindungen aus ganz unterschiedlichen Substanzklassen überführt, die dann sehr einfach getrennt werden können. Bei 7 wird, wie aus dem Formelschema zu entnehmen, der Oxiranring oxidativ zum α -Hydroxyketon 9 geöffnet. Bei 30 folgt auf die Aufnahme des Sulfoxidsauerstoffs eine Wasserabspaltung. Über ein intermediäres α -Ketocarben 34 bzw. 36 und möglicherweise unter Beteiligung des Oxirens 35 kommt eine Ringverengung im Sinn einer Wolff-Umlagerung zustande. Das resultierende Keten 38 kann dann in einer [1,3-H]-Verschiebung in den 1,3,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd (39) übergehen. Wieder ganz anders verhält sich das Epoxid 31. Es geht eine BF_3 -katalysierte Isomerisierung (1,5-O-Verschiebung) zum Bicyclus 37 ein. Eine analoge Reaktion wird mit *p*-Toluolsulfonsäure oder Perchlorsäure beobachtet¹¹⁾. Aus der Produktverteilung 9:39:37 = 38:10:52 kann man die folgenden absoluten Einzelausbeuten bestimmen: 7 \rightarrow 9 (23%), 30 \rightarrow 39 (26%), 31 \rightarrow 37 (65%).

Ein Kontrollexperiment mit **31**, das aus reinem **29** gewonnen wurde, lieferte **37** in 67proz. Ausbeute. **9** und **39** entstehen dabei nicht! Eine ausführliche spektroskopische Charakterisierung von **37** und den bisher unbekanntenen Verbindungen **9**, **39** und seinem Semicarbazon **40** ist im Experimentellen Teil beschrieben.

Bei der CrO_3 -Oxidation von **9** kommt es hauptsächlich zur Ringöffnung; unter den wesentlich milderen Bedingungen mit Chlorsulfonylisocyanat/DMSO¹⁷⁾ entsteht dagegen **12** in guter Ausbeute. Bei -80°C bildet sich das Zwitterion **41**, das unter diesen Bedingungen nicht zerfällt¹⁸⁾, sondern das Acyloin **9** in einer polaren 1,4-Addition anlagert. Das Addukt **42** geht in Gegenwart von Basen eine β -Eliminierung unter Bildung des Schwefelylids **43** ein, das unter Abspaltung von Dimethylsulfid weiter zerfällt.



Vergleicht man die Synthesewege $1 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 11 \rightarrow 12$ und $2 \rightarrow 5 \rightarrow 7 \rightarrow 9 \rightarrow 12$, dann stellt man fest, daß der erste Weg zwar um eine Stufe länger ist, aber die bessere Gesamtausbeute gewährleistet.

Zur Herstellung von 1,3-Cyclooctadien-6-in (**17**) überführt man **12**, wie oben beschrieben, in das Dihydrazon **15** und oxidiert mit Bleitetraacetat in Methylenechlorid bei -20°C . Die Ausbeute an **17** liegt bei Verwendung von frisch hergestelltem **15** bei 38% und geht bei gealterten Proben stark zurück.

Eigenschaften

Die beiden Cyclooctadiene **16** und **17** sind farblose Substanzen, die bei ca. -15 bzw. -20°C schmelzen. Während Ringspannung und thermodynamische Stabilität beider Verbindungen etwa gleich sind¹⁾, unterscheiden sich **16** und **17** in ihrer kinetischen Stabilität. In reiner Form betragen die Halbwertszeiten bei 20°C ca. 1–2 bzw. 5 Stunden. In 0,3 M Lösung in CDCl_3 bei 27°C ist die Halbwertszeit von **16** wieder ca. 2 Stunden, während **17** unter diesen Bedingungen tagelang haltbar ist. Die Lebensdauer wird durch Di-, Tri- und Oligomerisierungen beschränkt¹⁹⁾. Bei höheren Temperaturen kommen noch Isomerisierungsprozesse auf der C_8H_8 -Hyperfläche hinzu²⁰⁾. Bei Raumtemperatur dimerisiert **16** in Lösung praktisch quantitativ zu dem intensiv gelben Bis-methylencyclobutan **46**.

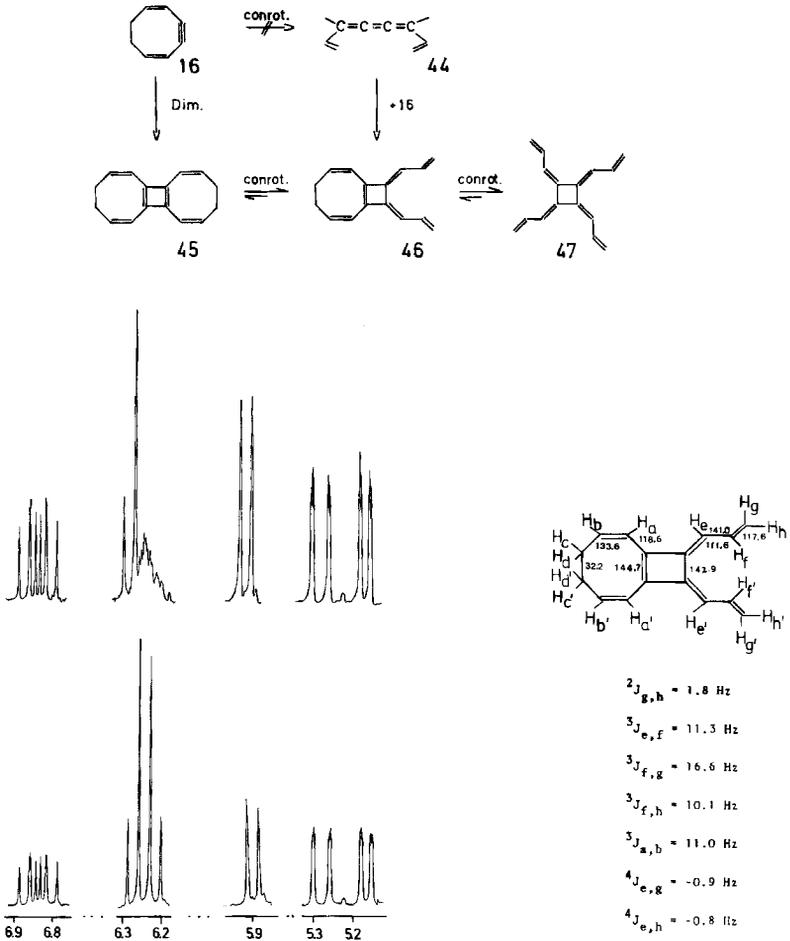


Abb. 1. Oben: 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Tiefelfeldteil) von **46** in CDCl_3 ; darunter: ausgewählte Tripelresonanz, die bei der Einstrahlung in die gesättigten Protonen $\text{H}_{c(c')}$ und $\text{H}_{d(d')}$ entsteht. (δ -Skala bez. TMS)

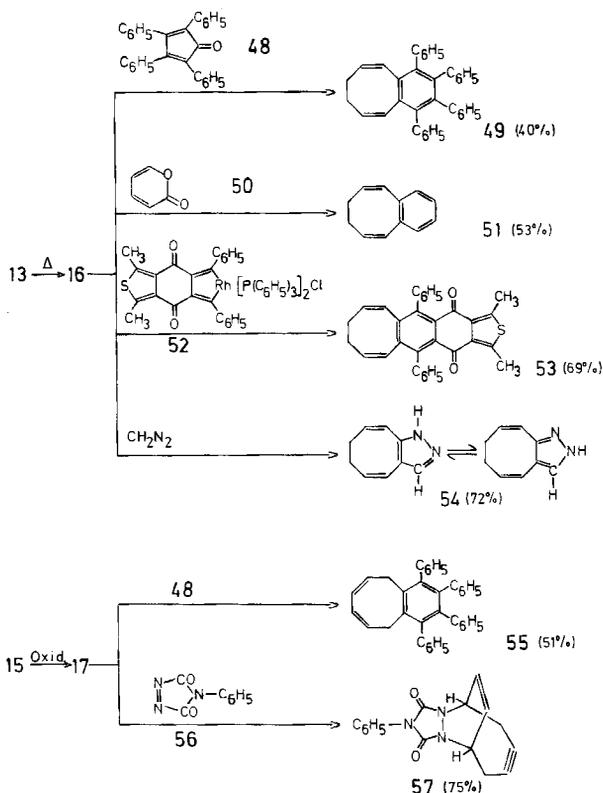
Das primäre Cyclobutadiensystem **45** erleidet eine conrotatorische electrocyclische Ringöffnung. Der alternative Weg über die thermische Ringöffnung von **16** zum 1,3,4,5,7-Octapentaen **44** und die Cycloaddition $\mathbf{44} + \mathbf{16} \rightarrow \mathbf{46}$ scheidet aus, da man die Bildung von **44** schon bei der Herstellung von **16** ausschließen kann²¹⁾. Das 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **46** (Abb. 1) zeigt sechs Sorten chemisch nicht äquivalenter olefinischer Protonen. Bei tiefstem Feld absorbiert H_f . Durch homonukleare Doppelresonanzexperimente werden die Kopplungspartner H_e , H_g und H_h ermittelt. Die Protonen am Achtring lassen sich näherungsweise als ABXX'-System auffassen, da bei Raumtemperatur die Ringinversion gerade so schnell ist, daß man für die gesättigten Protonen H_c und H_d im Koaleszenzbereich ist ($\delta(\text{H}_{c,d}) = 2.34$). Strahlt man in H_c und H_d

ein, dann wird das komplexe Spinmuster bei $\delta = 6.25$ zu einem einfachen AB-System. Alle anderen Signale bleiben unverändert! (Abb. 1). Die acht ^{13}C -NMR-Absorptionen von **46** geben unter off resonance-Bedingungen zwei Singulets, vier Dubletts und zwei Triplets. Für die oben gegebene Zuordnung wurde zum Vergleich das ^{13}C -Spektrum von Bis(methylen)cyclobutan²²⁾ herangezogen.

Wenn man eine CDCl_3 -Lösung von **16** oder **46** mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen läßt, dann beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum die weitere Zunahme der Allyliden-Signale $\text{H}_{e,f,g,h}$ auf Kosten von $\text{H}_{a,b,c,d}$; das spricht für eine zweite conrotatorische Achtringöffnung zum [4]Radialen **47**. Die einsetzende Polymerisation verhindert die Reindarstellung von **47**. In den Cycloadditionsreaktionen z. B. mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion verhält sich das System **45/46/47** so, wie wenn **45** reagieren würde; d. h. im Cycloaddukt liegen geschlossene Achtringe vor^{19,23)}.

In reiner Form ist die Lebensdauer von **16** und **17** durch Tri- und Oligomerisierungen beschränkt. Massenspektroskopisch kann man darüber hinaus den Einbau von Sauerstoff beim Stehenlassen an der Luft feststellen.

Die auf die hohe Ringspannung zurückgehende hohe Reaktivität von **16** und **17** äußert sich in bezug auf zahlreiche Reaktionspartner wie HI , I_2 ²⁴⁾ oder Alkylolithium-Verbindungen²⁵⁾. Besonderes Augenmerk verdienen die Cycloadditionen mit Dienen, Dienophilen oder 1,3-Dipolen.



Vorzugsweise arbeitet man dabei, wenn es möglich ist, mit „in situ“ erzeugten Cycloalkinen. Die Gesamtausbeuten sind dann wesentlich höher als bei der Zwischenisolierung von **16** und **17**. Das obenstehende Schema gibt einen Überblick über solche $[2\pi + 4\pi]$ -Cycloadditionen von **16**. **16** reagiert dabei stets als 2π -Komponente. Als 4π -Komponenten kommen Diene wie Tetraphenylcyclopentadienon (**48**)²⁾ oder α -Pyrone (**50**)²⁶⁾ aber auch Rhodiumkomplexe vom Typ der Rhodacyclopentadiene **52**^{27,28)} und 1,3-Dipole wie Diazomethan²⁹⁾ in Frage. Bei **49**, **51** und **53** beziehen sich die Ausbeuten auf **13**. Mit Diazomethan ist eine „in situ“-Umsetzung nicht möglich; die Ausbeute von **54** bezieht sich daher auf **16**.

Im Gegensatz zu **16** hat **17** nicht nur den Charakter eines guten Dienophils sondern auch den eines Diens. Mit Tetraphenylcyclopentadienon (**48**) entsteht **55** in einer „in situ“-Ausbeute von 51%. Die mit isoliertem **17** durchgeführte Cycloaddition mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**56**) liefert den Tricyclus **57** mit einer Ausbeute von 75%. **57** ist selbst wieder ein hoch gespanntes Cycloalkin.

Die spektroskopischen Daten von **16** und **17** sind im Experimentellen Teil aufgeführt^{30,31)}.

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

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte: nicht korrigiert. – UV-Spektren in *n*-Hexan, C. Zeiss, DMR 10. – IR-Spektren: in KBr, CCl_4 , CDCl_3 oder als Film, Perkin-Elmer 221 und 281 B. – Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß, Varian MAT 711 A. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: im jeweils angegebenen Solvens, TMS als interner Standard, Bruker WP 80, WH 90 und WM 400.

Synthese von 1,5-Cyclooctadien-3-in (**16**)

3-Brom-1,5-cyclooctadien (3) und *6-Brom-1,4-cyclooctadien (4)*: Die nach Lit.^{4,5)} vorgenommene Wohl-Ziegler-Bromierung führt in 52proz. Ausbeute zu **3** und **4**; Sdp. 48–52°C/0.2 Torr. Das durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelte Verhältnis **3**:**4** ist 56:44, also rund 1:1. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.9\text{--}5.3$ (m, $2 \times 4\text{H}$, olef. H), 5.25–4.6 (m, $2 \times 1\text{H}$, CHBr), 3.4–1.7 (m, $2 \times 6\text{H}$, CH_2). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 131.7, 130.6, 130.4, 129.2, 128.8, 128.3, 127.0, 124.7$ (olef. C), 49.9, 48.0 (CHBr), 36.8, 34.3 ($\text{CH}_2\text{--CHBr}$), 28.7, 28.3, 27.7, 25.0 (übrige CH_2).

2,6-Cyclooctadien-1-ol (6): 48 g (0.26 mol) **3/4** werden in 500 ml Aceton gelöst und mit 300 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe von 50 g (0.6 mol) NaHCO_3 erhitzt man 2 h unter Rückfluß, destilliert das Aceton bei Normaldruck über eine Vigreuxkolonne ab und extrahiert die wäßrige Phase viermal mit je 200 ml Ether. Nach Trocknen mit MgSO_4 entfernt man den Ether am Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand an einer ca. 30 cm langen Vigreuxkolonne. Beim Sdp. 58–60°C/0.2 Torr gehen 26.4 g (82%) **6** über. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.7\text{--}5.2$ (m, 4H, olef. H), 4.95–4.6 (m, 1H, CH(OH)), 2.9 (b, 1H, OH), 2.8–1.8 (m, 6H, CH_2). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 133.4$ (C-2), 129.1 (C-6), 127.0, 125.7 (C-3,7), 69.2 (C-1), 36.9 (C-8), 28.0, 27.6 (C-4,5).

In beiden Kernresonanzspektren ist eine geringfügige Verunreinigung zu erkennen, bei der es sich vermutlich um den isomeren Alkohol **21** handelt.

2,6-Cyclooctadien-1-on (8): Herstellung nach Lit.^{5,32)}. Ausb. 70%, Sdp. 57–60°C/1 Torr. Lit.⁵⁾-Sdp. 42–44°C/0.4 Torr. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.41$ (d von t, $^3J = 12.4, 7.9$ Hz, 1H,

3-H), 5.94 (d, $^3J = 12.4$ Hz, 1H, 2-H), 5.53 (m, 2H, 6, 7-H), 3.32 (3 Linien, 2H, 8-H), 2.70 und 2.34 (zwei m, je 2H, 4,5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 199.4$ (C-1), 141.2 (C-3), 120.1 (C-2), 130.4, 130.0 (C-6,7), 47.8 (C-8), 26.1, 25.9 (C-4,5).

2,6-Cyclooctadien-1-on-semicarbazon (10): 15.6 g (0.14 mol) Semicarbazid-hydrochlorid werden mit 11.4 g (0.14 mol) wasserfreiem Natriumacetat verrieben und in 250 ml Ethanol kurz aufgeköcht. Die Lösung wird heiß filtriert und mit 17.0 g (0.14 mol) **8** 2 h unter Rückfluß gekocht. Aus der auf ca. 50 ml eingeeengten Lösung fällt in der Kälte **10** aus, das aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 21.2 g (80%), Schmp. 152 °C. – IR (KBr): 3400, 3160, 2870, 1680, 1590, 1460, 1430, 1112, 1082, 1071 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): *E*-Konfiguration: $\delta = 8.93$ (s, breit, 1H, NH), 6.2–5.3 (m, 6H, 2,3,6,7-H und NH_2), 3.30 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, 8-H), 2.6–1.3 (m, 4H, 4,5-H); *Z*-Konfiguration: $\delta = 7.93$ (s, breit, NH), 6.2–5.3 (m, 6H, 2,3,6,7-H und NH_2), 3.15 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, 8-H), 2.6–1.3 (m, 4H, 4,5-H). – MS (70 eV): $m/e = 179$ (59%, M^+), 151 (100, $\text{M} - \text{CO}^{1+}$), 136 (38), 135 (29), 125 (32), 120 (47), 119 (43), 118 (47), 108 (69), 106 (39), 95 (40), 91 (44), 79 (42), 77 (35).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (179.2) Ber. C 60.34 H 7.26 N 23.46 O 8.94
Gef. C 60.22 H 7.15 N 23.54 O 9.09

6,7-Dihydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (13): Zu einer Lösung von 10 g (55.8 mmol) **10** in 500 ml über KOH destilliertem Dioxan tropft man langsam unter intensivem Rühren eine gesättigte, wäßrige Lösung von 10 g (90.1 mmol) SeO_2 . Nach 24 h bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß gibt man weitere 2.5 g (22.5 mmol) festes SeO_2 hinzu und rührt weitere 12 h. Die filtrierte Reaktionslösung wird bei 30 °C i. Wasserstrahlvak. vom Dioxan befreit, in 300 ml Dichlormethan oder Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Die über MgSO_4 getrocknete organische Phase wird an einer Kieselgelsäule (4 × 100 cm) mit Toluol chromatographiert. Nach zwei geringen Vorfraktionen erhält man 8.5 g (72%) **13** als blaßgelbes³⁴ Öl, das sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. – IR (rein): 2940, 2850, 1512, 1460, 1442, 1370, 1305, 1285, 908, 893, 883, 864, 792, 746, 714 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.02$ (d, $^3J = 12.1$ Hz, 1H, 4-H), 6.58 (d, $^3J = 11.2$ Hz, 1H, 9-H), 6.22 (m, 1H, 5-H), 6.26 (m, 1H, 8-H), 2.47 (m, 4H, 6,7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 156.2$ (C-3a), 154.0 (C-9a), 138.9 (C-5), 137.0 (C-8), 120.9 (C-4), 119.0 (C-9), 27.9 (C-6), 27.1 (C-7). – MS (70 eV): $m/e = 212$ (1%, M^+ , Selen-Isotopenmuster), 183 (63, $\text{M} - \text{N}_2^{1+}$, Se-Muster), 104 (40, $\text{C}_8\text{H}_8^{1+}$), 103 (100, $\text{C}_8\text{H}_7^{1+}$), 102 (29, $\text{C}_8\text{H}_6^{1+}$), 88 (30), 87 (54).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Se}$ (211.1) Ber. C 45.51 H 3.82 N 13.27 Se 37.40
Gef. C 45.39 H 3.88 N 13.42 Se 37.31

1,5-Cyclooctadien-3-in (16): In eine etherische Lösung von 1.5 g (7.1 mmol) **13** gibt man 15 g Elektrolytkupferpulver. Durch Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erreicht man eine gleichmäßige Beschichtung des Kupferpulvers. Das Thermolysegefäß wird mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Nach gründlichem Spülen der Apparatur mit Stickstoff stellt man einen Druck von 20 Torr ein und taucht den Thermolysekolben in ein 180 °C heißes Bad. Der Zerfall von **13** setzt nach wenigen Sekunden ein. Er ist an der Gasentwicklung und an der Schwärzung des Kupfers durch Selen erkennbar. Man erniedrigt den Druck auf 1 Torr und beläßt das Reaktionsgefäß noch 5–7 min im Siliconbad. Danach wird das in der Kühlfalle ausgefrorene Produkt **16** unter Stickstoff aufgetaut. Es schmilzt bei ca. –15 °C zu einer farblosen Flüssigkeit. (Beim Stehenlassen bei 20 °C tritt eine intensive Gelbfärbung auf, die auf die Bildung von **46** zurückgeht.) Bei sorgfältigem Arbeiten kann **16** ganz rein gewonnen werden. (Mögliche Verunreinigungen sind die Ausgangsverbindung **13**, durch thermische Isomerisierung gebildetes Cyclooctatetraen und das Dimere **46**. Sie können notfalls durch eine Chromatographie bei –30 °C (20 × 1 cm-Kieselgelsäule) abgetrennt werden. Mit Pentan eluiert man der Reihe nach COT, **16** und **46**. **13** bleibt auf der Säule.) Zur Isolierung von **16** entfernt man das Pentan bei

– 80 °C (bei 0.1 Torr), Ausb. 74 mg (10%), Schmp. – 15 °C. – IR (CDCl₃): 3025, 2970, 2124 (C≡C), 1720, 1688, 1633, 1600, 1447 cm⁻¹. – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 284 nm, lg ε = 2.9. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.6 (m, 2H, 1,6-H), 5.8 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, 2,5-H), 2.9 (m, breit, 2H), 1.2 (m, breit, 2H), 7,8-H. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 152.0 (C-1,6), 116.3 (C-3,4), 112.7 (C-2,5), 32.6 (C-7,8). – MS (70 eV): *m/e* = 105 (74%, M + H¹⁺), 104 (100, M⁺), 102 (18, M – 2H¹⁺), 91 (25, C₇H₇¹⁺), 78 (59, C₆H₆¹⁺), 77 (59, C₆H₅¹⁺), 63 (51), 52 (25), 51 (45).

C₈H₈ (104.2) Hochauflösung von M⁺: Ber. 104.06297 Gef. 104.06304.

Durch Aufarbeitung des Thermolyserückstands an einer Kieselsäule (80 × 2 cm) mit Petroläther erhält man zusätzlich 3,4,10,11-Tetrahydrodicycloocta[b,e][1,4]diselenin (23): Zur präparativen Gewinnung von 23 führt man die Thermolyse besser an Glaspulver durch. Aus 1.5 g 13 werden dann 390 mg 23 (30%) gewonnen, die aus Dichlormethan umkristallisiert bei 140 °C schmelzen. – IR (KBr): 3010, 2920, 2870, 2815, 1620, 1555, 1447, 1424, 1105, 1050, 855, 818, 758, 715, 615 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.19 (d, ³J = 11.4 Hz, 4H, 1,6,8,13-H), 6.1–5.8 (m, 4H, 2,5,9,12-H), 2.46–2.40 (m, 8H, 3,4,10,11-H). – MS (70 eV): *m/e* = 368 (50%, M⁺, Se₂-Muster), 232 (20), 183 (38), 104 (70, C₈H₈¹⁺), 103 (100), 91 (26), 78 (65), 77 (70).

C₁₆H₁₆Se₂ (366.2) Ber. C 52.48 H 4.40 Se 43.12 Gef. C 52.34 H 4.36 Se 43.27

Synthese von 1,3-Cyclooctadien-6-in (17)

1,3,6-Cyclooctatrien (5) und 1,3,5-Cyclooctatrien (29): Die in Lit.^{8,9)} beschriebene Gewinnung von 5/29 aus Cyclooctatetraen (2) wurde wie folgt abgewandelt: 52.0 g (0.5 mol) 2, 100 g Ethanol, 8 g Wasser, 40 g Zinkstaub, 5 g Elektrolytkupferpulver und einige Tropfen einer gesättigten Palladium(II)-chlorid-Lösung werden unter intensivem Rühren auf 75 °C erhitzt und innerhalb von 2 h mit 2 g NaOH, gelöst in 13 ml Wasser, versetzt. Die GC-Kontrolle (7% Apiezon M auf Chromosorb P-DMCS, 2.5-m-Säule, 80 °C) zeigt nach weiteren 3 h kein Ausgangsprodukt 2 mehr an. Man gießt das Reaktionsgut auf 1 l Wasser, trennt die organische Phase ab, wäscht sie gründlich mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Die Destillation des Rohproduktes an einer 40-cm-Vigreux-Kolonne liefert 39.8 g (75%) eines 60:40-Gemisches von 5 und 29 (Sdp. 65–78 °C/50 Torr). Die Identifizierung erfolgte durch GC-Analyse, vgl. oben, und durch Gewinnung einer reinen Probe von 29, die durch basische Dehydrobromierung von 3 zugänglich ist¹¹⁾. Zur Weiterverarbeitung kann auf eine Trennung von 5 und 29 verzichtet werden.

1,3,6-Cyclooctatrien (5): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.22–5.34 (m, 6H, 1,2,3,4,6,7-H), 2.86–2.68 (m, 4H, 5,8-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 128.8 (C-2,3), 125.8 (C-6,7), 125.0 (C-1,4), 27.5 (C-5,8).

1,3,5-Cyclooctatrien (29): ¹H-NMR (CDCl₃): 5.92–5.71 (m, 6H, 1,2,3,4,5,6-H), 2.49–2.40 (m, 4H, 7,8-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 135.1 (C-3,4), 126.4 (C-2,5), 125.7 (C-1,6), 27.8 (C-7,8).

9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-3,5-dien (7), 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,5-dien (30), 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4-dien (31) und 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien (32): Zu 15 g (0.14 mol) 5/29 (60:40) in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei 0 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 4 h eine Lösung von 26.8 g (0.14 mol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 400 ml Dichlormethan. Nach weiteren 12 h läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach einem Peroxidtest (KI/Stärkepapier) engt man bei 0 °C auf 2/3 des Volumens ein, filtriert die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure ab und wäscht zweimal mit 5proz. Natronlauge, einmal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Wasser. Nach Trocknen über MgSO₄ entfernt man das Solvens, gibt eine Spur Hydrochinon zu und destilliert unter Stickstoff über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. Das farblose Destillat (9.2 g, 54%) vom Sdp. 66–72 °C/10 Torr enthält 7, 30 und 31 im ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis 55:15:29 und eine Spur (< 1%) von 32. Dar-

aus lassen sich folgende Einzelausbeuten berechnen: **7** aus **5** (49%), **30** aus **5** (13%), **31** aus **29** (39%), **32** aus **29** ($\leq 1\%$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.00 - 5.40$ (m, olef. H), 3.48 (m, 1-H von **31**), 3.60 (m, 1-H von **30**), 3.05 (m, 1,8-H von **7**, 8-H von **30** und 8-H von **31**), 2.70 - 1.78 (m, CH_2 -Gruppen). Die Integration des 400-MHz-Spektrums im Bereich der Ethylenoxid-Protonen liefert das oben angegebene Produktverhältnis. Zu den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten vgl. Tab. 1.

Wendet man dieselbe Arbeitsvorschrift zur Epoxidierung von reinem 1,3,5-Cyclooctatrien (**29**) an, dann erhält man ein 90:10-Gemisch von **31** und **32**.

2-Hydroxy-4,6-cyclooctadien-1-on (**9**), *1,3,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd* (**39**) und *9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien* (**37**): 8 g (65.6 mmol) Epoxidgemisch werden mit 25 ml DMSO 20 h unter Stickstoff bei 70°C gerührt. Zu Beginn und nach 10 h gibt man jeweils 5 Tropfen BF_3 -Diethyletherat hinzu. Anschließend gießt man den Ansatz auf 50 g Eis und extrahiert viermal mit je 50 ml Dichlormethan. Die über MgSO_4 getrocknete organische Phase wird vom Solvens befreit und über 60 g Kieselgel mit Toluol/Ether (4:1) filtriert. Danach trennt man die Komponenten an einer Kieselgelsäule ($100 \times 2\text{ cm}$) mit Toluol/Ether (9:1). Man eluiert der Reihe nach **39**, **37** und **9** im Verhältnis 10:52:38.

1,3,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd (**39**): Ausb. 0.31 g (26%), schwach gelbes Öl, das sich beim Erwärmen teilweise zersetzt. - IR (rein): 3012, 2925, 2870, 2835, 2715, 1690, 1607, 1443, 1435, 1390, 1378, 1320 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.00$ (s, 1H, CHO), 7.02 (d, $^3J = 11.3\text{ Hz}$, 1H, 2-H), 6.73 (d von d, $^3J = 11.3\text{ Hz}$, $^3J = 5.8\text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.21 (m, 1H, 4-H), 6.24 (d, $^3J = 9.4\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 5.43 (d von t, $^3J = 9.4\text{ Hz}$, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 1H, 6-H), 2.52 (t, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 2H, 5-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 191.8$ (CO), 139.5 (C-1), 138.4 (C-2), 132.8, 128.3, 127.8, 120.7 (C-3,4,6,7), 27.9 (C-5). - MS (70 eV): $m/e = 120$ (29%, M^+), 119 (29, $\text{M} - \text{H}^+$), 92 (26, $\text{M} - \text{CO}^+$), 91 (100, C_7H_7^+), 77 (9, C_6H_5^+), 65 (31, C_5H_5^+).

Weitere Charakterisierung durch das Semicarbazon, das analog zur Vorschrift für **10** hergestellt werden kann.

1,3,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd-semicarbazon (**40**): Ausb. 70%, Schmp. 191°C (Methanol). - IR (KBr): 3460, 3370, 1665, 1595, 1505, 1430, 1380, 1348, 1323, 1140, 1100, 1058, 830, 813, 767, 730, 668, 630 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 10.00$ (s, 1H, CHN), 7.60 (s, breit, 1H, NH), 7.26 (d, $^3J = 11.7\text{ Hz}$, 1H, 2-H), 6.67 (d von d, $^3J = 11.3\text{ Hz}$, $^3J = 5.4\text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.30 (s, breit, 2H, NH_2), 6.3 - 6.1/5.7 - 5.4 (m/m, 1H/2H, 4,6,7-H), 2.4 (t, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, 5-H). - MS (70 eV): $m/e = 177$ (48%, M^+), 134 (68), 133 (41), 118 (100), 117 (64), 91 (63), 90 (68), 77 (34). $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (177.2) Ber. C 61.00 H 6.26 N 23.71 O 9.03
Gef. C 61.03 H 6.28 N 23.65 O 9.04

9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (**37**): Ausb. 1.56 g (65%). Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe¹¹). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 138.4$ (C-2,5), 124.2 (C-3,4), 77.9 (C-1,6), 39.8 (C-7,8). Die Anwendung der obigen Vorschrift zur BF_3 -katalysierten 1,5-O-Verschiebung auf **31/32** (90:10) liefert **37** in 67proz. Ausb.

2-Hydroxy-4,6-cyclooctadien-1-on (**9**): Ausb. 1.13 g (23%), farbloses Öl, das im Kühlschrank bei -10°C erstarrt. - IR (Film): 3470, 3020, 2925, 2860, 1715, 1443, 1421, 1395, 1078 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.97 - 5.89$ (m, 3H, 5,6,7-H), 5.73 (m, 1H, 4-H), 4.49 (d mit Feinaufspaltung, 1H, 2-H), 3.58 (d, $^3J = 3.1\text{ Hz}$, OH), 3.43 (d von d von d, $^2J = 14.1\text{ Hz}$, $^3J = 6.0\text{ Hz}$, $^4J = 1.7\text{ Hz}$, 1H, 8-H), 3.07 (d von d von d, $^2J = 14.1\text{ Hz}$, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, $^4J = 1.0\text{ Hz}$, 1H, 8-H), 2.74 (m, 1H, 3-H), 2.46 (m, 1H, 3-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 209.3$ (CO), 129.1, 128.8, 127.8, 125.6 (C-4,5,6,7), 74.2 (C-2), 40.8 (C-8), 33.5 (C-3). - MS (70 eV): $m/e = 138$ (100%, M^+), 120 (13, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}^+$), 109 (44), 96 (30), 95 (38), 94 (21), 91 (24), 82 (24), 81 (40), 79 (74), 77 (34).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 O 23.16 Gef. C 69.46 H 7.27 O 23.27

2-Hydroxy-2,4,6-cyclooctatrien-1-on (12): a) *Aus 9:* Zu 1.56 g (11 mmol) Chlorsulfonylisocyanat in 10 ml Dichlormethan tropft man bei -80°C unter Rühren eine Lösung von 1.14 g (14.6 mmol) DMSO in 15 ml Dichlormethan, wobei der farblose, kristallisierte Komplex **41** ausfällt. Nach Zugabe von 1.0 g (7.25 mmol) **9** in 10 ml Dichlormethan und 1.5 h Rühren bei -80°C versetzt man mit 20 ml (14.3 mmol) Triethylamin in 15 ml Dichlormethan und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Dabei setzt CO_2 -Entwicklung ein. Wenn am Blasenähler keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist, gibt man 50 ml Wasser hinzu, trennt die organische Phase ab und wäscht die Wasserphase dreimal mit je 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten Dichlormethan-Phasen werden getrocknet und vom Solvens befreit. Bei der Chromatographie an einer Kieselgelsäule (100 \times 2 cm) erhält man mit Toluol/Ether (9:1) 540 mg (55%) **12**, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wird⁷⁾. Schmp. $40-42^{\circ}\text{C}$, Lit.⁷⁾-Schmp. $40-42^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.7$ (s, breit, 1H, OH), 6.40 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, 3-H), 6.10 (4 Linien, 1H, 5-H), 5.95 (m, 1H, 6-H), 5.94 (m, 1H, 4-H), 5.14 (q, 1H, 7-H), 3.22 (m, 1H, 8-H), 2.08 (m, 1H, 8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 186.5$ (C-1), 156.8 (C-2), 111.8 (C-3), 131.1, 130.8, 125.9, 124.7 (C-4,5,6,7), 40.2 (C-8).

b) *Aus 8 über 11⁷⁾:* Zu einer Lösung von 12.2 g (0.1 mol) 2,6-Cyclooctadien-1-on (**8**) in 100 ml THF gibt man 11.1 g (0.1 mol) fein pulverisiertes Selendioxid und erhitzt unter kräftigem Rühren 15 h zum Sieden. Die filtrierte Lösung wird vom Lösungsmittel befreit, mit 200 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die über MgSO_4 getrocknete organische Phase wird an einer Kieselgelsäule (80 \times 2.5 cm) mit Toluol/Ether (Gradient 20:1 bis 10:1) chromatographiert. Nach mehreren geringen Vorfraktionen eluiert man 3,7-Cyclooctadien-1,2-dion (**11**) als gelbes Öl, das aus Ether in gelben Prismen auskristallisiert. Ausb. 5.4 g (40%), Schmp. 31°C , Lit.⁷⁾-Schmp. $30-31^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.38$ (14 Linien, 2H, 4,7-H), 5.91 (d, $^3J = 12.1$ Hz, 2H, 3,8-H), 2.41 (4 Linien, 4H, 5,6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 197.0$ (CO), 142.5 (C-4,7), 125.1 (C-3,8), 26.0 (C-5,6). – MS (70 eV): $m/e = 136$ (10%, M^+), 120 (12), 108 (12, $\text{M} - \text{CO}^+$), 91 (22), 80 (21, $\text{M} - 2\text{CO}^+$), 79 (26), 68 (100).

Die Lösung von 5.4 g **11** (40 mmol) in 65 ml Benzol wird mit 1 ml Triethylamin 12 h unter Rückfluß gehalten. Die Chromatographie an einer Kieselgelsäule (90 \times 2.5 cm) mit Toluol/Ether (Gradient: reines Toluol bis zum Verhältnis 9:1) ergibt als erste Fraktion 3.26 g (60%) **12** als Öl, das aus Ether in blaßgelben Nadeln vom Schmp. $40-42^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert.

Die Diketiform **24** ist laut $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie weder in dieser Fraktion noch in der nachfolgenden Fraktion, die im wesentlichen aus unumgesetztem **8** besteht, aufzufinden.

4,6-Cyclooctadien-1,2-dion-dihydrizon (15): Zu einer -20°C kalten Lösung von 2.5 ml (5.35 mmol) Hydrazinhydrat in 20 ml Ethanol gibt man unter Rühren innerhalb von 20 min eine Lösung von 2.72 g (20 mmol) **12** in 15 ml Ethanol. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 15 min weiter und entfernt die flüchtigen Bestandteile bei 20°C und 0.05 Torr. Das zurückbleibende gelbliche, zähe Produkt **15** (2.95 g, 90%) ist rein genug für die weitere Umsetzung. Alle nachfolgenden Operationen, insbesondere die Versuche **15** zu kristallisieren, führen zu einer Isomerisierung der (*Z,E*)-Form in die (*E,E*)-Konfiguration **28**. Läßt man eine 0.05 M Lösung von **15** in CDCl_3 48 h bei 25°C stehen, dann tritt eine nahezu vollständige Umwandlung in **28** ein. (**28** eignet sich weniger gut als **15** für die nächste Stufe.)

4,6-Cyclooctadien-1,2-dion-(E,E)-dihydrizon (15): IR (CHCl_3): 3418, 2992, 1623, 1600, 1085, 640 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.0-5.4$ (m, 4H, 4,5,6,7-H), 5.6–5.2 (m, 4H, NH_2 -Gruppen, D_2O -Austausch), 3.05 („s“, 4H, 3,8-H, Signal spaltet in CD_3OD in ein bei 3.10 zentriertes Multiplett auf). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.3/141.3$ (C-1,2), 128.6/127.6/125.2/123.7 (C-4,5,6,7), 36.1/27.5 (C-3,8). – MS (70 eV): $m/e = 164$ (47%, M^+), 148 (38), 133 (33), 118 (60), 109 (50), 104 (43), 91 (100), 79 (98).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ (164.2) Ber. C 58.51 H 7.37 N 34.12 Gef. C 58.51 H 7.37 N 34.12

4,6-Cyclooctadien-1,2-dion-(E,E)-dihydraxon (28): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.0-5.5$ (m, 4H, 4,5,6,7-H), 5.6-5.2 (m, 4H, NH_2), 3.3-2.6 (m, 4H, 3,8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.9$ (C-1,2), 128.5/127.3 (C-4,5,6,7), 35.6 (C-3,8). – MS (70 eV): stimmt mit dem Spektrum von **15** überein.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ (164.1) Hochauflösung von M^+ : Ber. 164.10615 Gef. 164.10619

1,3-Cyclooctadien-6-in (17): 2.6 g (15.8 mmol) frisch hergestelltes Dihydraxon **15** werden in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und bei -20°C unter heftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 14.2 g (32 mmol) Bleitetraacetat in 50 ml Dichlormethan versetzt. Man verfolgt die N_2 -Entwicklung mit einem Blasenähler. Am Ende der Reaktion neutralisiert man die freigesetzte Essigsäure mit Kaliumcarbonat, dekantiert und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 50 ml Dichlormethan. Die vereinigte organische Phase wird bei -60°C und 0.1 Torr vom Solvens befreit, in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen, nochmals mit einer Spatelspitze Kaliumcarbonat behandelt und filtriert. Die Chromatographie an einer Kieselgelsäule (20×2 cm) mit Pentan bei -20°C liefert **17** als erste Fraktion. Nach Abziehen des Pentans bei -60°C und 1 Torr bleibt der farblose Feststoff **17** zurück, der bei ca. -20°C schmilzt. Ausb. 626 mg (38%). – UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 244$ nm, $\lg \epsilon = 4.3$. – IR (CCl_4): 3010, 2960, 2895, 2820, 2243 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1603, 1422, 1334, 1155, 927, 883, 850, 630 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.1-5.5$ (m, 4H, 1,2,3,4-H), 2.83 (schmales m, 4H, 5,8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 136.8$ (C-2,3), 123.7 (C-1,4), 96.2 (C-6,7), 21.4 (C-5,8). – MS (70 eV): $m/e = 104$ (5%, M^+), 103 (100, $\text{M} - \text{H}^+$), 102 (20), 78 (90, $\text{C}_6\text{H}_6^{1+}$), 77 (75), 51 (49).

C_8H_8 (104.2) MS-Hochauflösung von 100%-Peak C_8H_7^+ : Ber. 103.05477, Gef. 103.05481

Dimerisierung von 16: Eine farblose 0.3 M CDCl_3 -Lösung von **16** wird unter Stickstoff bei Raumtemp. geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten tritt eine Gelbfärbung auf, die immer intensiver wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschwinden die Signale von **16** und die von **46** nehmen an Intensität zu. Bei 27°C beträgt die auf diese Weise bestimmte Halbwertszeit ca. 2 h. Nach 20 h ist nur noch das Dimere vorhanden. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ. (Bei noch längerem Stehenlassen beginnt die Umwandlung in Tetraallylidencyclobutan (**47**), erkennbar an der Zunahme der Allyliden-Protonen-Signale. Gleichzeitig setzt die Polymerisation ein.)

Zur massenspektroskopischen Untersuchung (FI-Technik) wird die Probe bei -60°C und 0.1 Torr eingengt. Bei der vollständigen Entfernung des Solvens bleibt ein intensiv gelbes Öl zurück, das bei -60°C einige Zeit haltbar ist, bei Raumtemp. jedoch innerhalb weniger Stunden durchpolymerisiert.

9,10-Diallylidencyclo[6.2.0]deca-1(8),2,6-trien (46): IR (CHCl_3): 3080, 3005, 2930, 1805, 1703, 1685, 1644, 1450, 1418, 983, 896. – UV (CDCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 286$ nm, $\lg \epsilon = 4.19$, Schulter bei $\lambda = 400$ nm, $\lg \epsilon = 3.11$. – Zu den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten vgl. den allgemeinen Teil. – MS (Feldionisation): $m/e = 208$ (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{16}^{1+}$)³⁵.

Cycloadditionen von **16**

Zur Darstellung und Identifizierung von **51** und **54** vgl. die Vorschriften von Lit.^{26,29}.

7,8-Dihydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (49): Eine Lösung von 211 mg (1 mmol) **13** und 700 mg (1.8 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**48**) in 20 ml Xylol wird in ein 180°C heißes Ölbad getaucht und 1 h unter Rückfluß gehalten. Nach der Entfernung des Xylols i. Wasserstrahlvak. wird der feste Rückstand an einer Säule (60×2 cm) mit Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) und Petrolether $60-90^\circ\text{C}$ /Toluol (7:3) chromatographiert. Als 1. Fraktion³⁶ eluiert man **49**, das aus Chloroform/Petrolether $60-90^\circ\text{C}$ (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 184 mg (40%), Schmp. 222°C . – IR (KBr): 3036, 2940, 2880, 1605, 1500, 1443, 1394, 1385, 1074, 1027, 915, 826, 746, 696 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.1-6.8$ (m, 20H, arom. H), 6.2 (d, $^3J = 12.0$ Hz, 2H, 5,10-H), 5.9-5.1 (m, 2H, 6,9-H), 2.4 (m, breit³⁷, 4H, 7,8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 141.9/141.3/141.1/140.7 (C-1,2,3,4 und quart. C der Phenylreste), 135.7 (C-4a, 10a), 132.2 – 126.1 (aromat. und olef. CH), 27.6 (C-7,8). – MS (70 eV): m/e = 460 (100%, M^+), 432 (94, $M - C_2H_4^{1+}$), 355 (17), 339 (14).

$C_{36}H_{28}$ (460.6) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.88 H 6.11

8,9-Dihydro-1,3-dimethyl-5,12-diphenylcycloocta[1',2':6,7]naphtho[2,3-c]thiophen-4,13-dion (53): Eine Lösung von 42 mg (0.2 mmol) **13** und 420 mg (0.4 mmol) Rhodiumkomplex **52**²⁷⁾ in 40 ml Xylol wird in ein 180°C heißes Bad getaucht und 1 h unter Rückfluß gehalten. Nach der Entfernung des Xylols i. Wasserstrahlvak. wird der feste Rückstand an einer Kieselgelsäule (40 × 2.5 cm) chromatographiert. Nach mehreren geringen Vorfraktionen eluiert man mit Toluol das Addukt **53**, das aus Ether umkristallisiert wird. Ausb. 65 mg (69%); Schmp. 266 – 268°C (Zers.). – IR (KBr): 3070, 2930, 1670, 1510, 1438, 1377, 1320, 1185, 1100, 752, 747, 712, 692 cm^{-1} . – MS (FD): m/e = 472.

$C_{32}H_{24}O_2S$ (472.3) Ber. C 81.36 H 5.08 O 6.78 S 6.78
Gef. C 81.20 H 4.96 O 6.84 S 6.98

Cycloadditionen von 17

5,10-Dihydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (55): Zu 124 mg (0.76 mmol) **15** und 600 mg (1.6 mmol) **48**, gelöst in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan, gibt man unter Rühren eine Lösung von 740 mg (1.7 mmol) Bleitetraacetat in 10 ml Dichlormethan. Die Gasentwicklung wird mit einem Blasenähler verfolgt. Am Ende der Reaktion wäscht man zweimal mit je 60 ml Wasser, trocken über $MgSO_4$ und chromatographiert die eingeeigte Lösung an einer Kieselgelsäule (60 × 2 cm). Mit Petrolether 50–70°C/Toluol (2:1) erhält man **55**, das aus Ether/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 166 mg (51%), Schmp. 213°C. – IR (KBr): 3055, 3025, 1600, 1495, 1442, 1406, 1070, 1025, 695 cm^{-1} . – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.10 – 6.76 (m, 20H, aromat. H), 5.90 – 5.34 (m, 4H, 6,7,8,9-H), 3.55 (d, ³J = 5.9 Hz, 4H, 5,10-H). – MS (70 eV): m/e = 460 (100%, M^+), 432 (61, $M - C_2H_4^{1+}$), 383 (48).

$C_{36}H_{28}$ (460.6) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.85 H 6.12

4-Phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.4.2.0^{2,6}]tridec-12-en-9-in-3,5-dion (57): 25 mg (0.24 mmol) **17**, gelöst in 2 ml $CDCl_3$, werden bei Raumtemp. mit einer 0.025 M $CDCl_3$ -Lösung von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (56) titriert. Der Endpunkt ist durch eine bleibende Rotfärbung zu erkennen (Zugabe von ca. 10 ml). Die bei –20°C und 0.1 Torr eingeengte Lösung wird bei –10°C an einer Kieselgelsäule (30 × 1 cm) chromatographiert. Mit *n*-Pentan/Essigester (3:2) eluiert man **57**. Beim Abziehen des Lösungsmittels (–20°C, 0.1 Torr) bleiben 50 mg eines gelben Feststoffes zurück, der bei 210°C unter Zersetzung schmilzt. Umkristallisation in verschiedenen Medien führte nicht zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes, wohl aber zu Substanzverlusten durch Zersetzung. Auch in reiner Form zersetzt sich **57** bei Raumtemp. unter Stickstoff innerhalb weniger Stunden. – IR ($CHCl_3$): 3070, 3030, 3005, 2230 ($C \equiv C$), 1710 ($C=O$), 1500, 1415 cm^{-1} . – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.6 – 7.2 (m, 5H, Phenyl-H), 6.4 – 6.2 (d von d, ³J = 3.1, ³J = 2.0 Hz, 2H, olef. H), 5.2 – 5.0 (m, 2H, Methin-H), 3.1 – 2.3 (m, 4H, Methylen-H). – MS (70 eV): m/e = 279 (8%, M^+), 119 (31), 84 (51), 74 (72), 59 (100).

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ ³⁵⁾ Hochoflösung von M^+ : Ber. 279.15962 Gef. 279.15957

¹⁾ H. Kolshorn und H. Meier, Chem. Ber. **118**, 176 (1985), vorstehend.

²⁾ H. Meier, T. Echter und H. Petersen, Angew. Chem. **90**, 997 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 942 (1978); vgl. auch Nachr. Chem. Tech. Lab. **26**, 708 (1978).

³⁾ H. Meier und T. Echter, Angew. Chem. **94**, 68 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 67 (1982).

⁴⁾ S. Moon und C. R. Ganz, J. Org. Chem. **35**, 1241 (1970).

⁵⁾ T. S. Cantrell und J. S. Solomon, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4656 (1970).

- 6) Vgl. *O. Zimmer* und *H. Meier*, *Chem. Ber.* **114**, 2938 (1981).
- 7) *Y. Kitahara*, *M. Oda* und *S. Mijakoshi*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4141.
- 8) *W. O. Jones*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1808.
- 9) *W. Sanne* und *O. Schlichting*, *Angew. Chem.* **75**, 156 (1963).
- 10) *P. Radlick* und *S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1867 (1964).
- 11) *N. Heap*, *G. E. Green* und *G. H. Whitham*, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 160.
- 12) Zur DMSO-Oxidation von Oxiranen zu Acyloinen vgl. Lit.¹³⁻¹⁶.
- 13) *T. Cohen* und *T. Tsuji*, *J. Org. Chem.* **26**, 1681 (1961).
- 14) *T. Tsuji*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2413.
- 15) *W. W. Epstein* und *F. W. Sweat*, *Chem. Rev.* **67**, 247 (1967).
- 16) *K. Omura* und *D. Swern*, *Tetrahedron* **34**, 1651 (1978).
- 17) Zu diesem Reagenz vgl. *G. A. Olah*, *Y. D. Vankar* und *M. Arvanaghi*, *Synthesis* **1980**, 141.
- 18) Vgl. aber *R. Graf*, *Angew. Chem.* **80**, 179 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 172 (1968).
- 19) *H. Meier*, *T. Echter* und *O. Zimmer*, *Angew. Chem.* **93**, 901 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 865 (1981).
- 20) Eine ausführliche Veröffentlichung der C₈H₈-Isomerisierungen ist in Vorbereitung.
- 21) Würde bei der Selenadiazol-Thermolyse in der Gasphase die monomolekulare Reaktion **16** → **44** ablaufen, dann sollte zumindest beim Auftauen des Kühlfalleninhalts die Folgereaktion **44** + **16** → **46** eintreten. Sorgfältiges Arbeiten führt jedoch zu einem Produkt **16**, das völlig frei von **46** ist.
- 22) *A. J. Jones*, *P. J. Garratt* und *K. P. C. Vollhardt*, *Angew. Chem.* **85**, 260 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 241 (1973).
- 23) *H. Meier*, *T. Echter*, *K. Bleckmann* und *W. Winter*, *Chem. Ber.* **118**, 221 (1985).
- 24) *M. Kreuzer*, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1983.
- 25) *J. Zountsas*, *M. Kreuzer* und *H. Meier*, *Angew. Chem.* **95**, 638 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 851; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 627 (1983).
- 26) Vgl. *H. Meier*, *T. Molz*, *U. Merkle*, *T. Echter* und *M. Lorch*, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 914.
- 27) *E. Müller* und *W. Winter*, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 605.
- 28) *V. E. Müller*, *C. Beißner*, *H. Jäkle*, *E. Langer*, *H. Muhm*, *G. Odenigbo*, *M. Sauerbier*, *A. Segnitz*, *D. Streichfuß* und *R. Thomas*, *Liebigs Ann. Chem.* **754**, 64 (1971).
- 29) Vgl. *P. König*, *J. Zountsas*, *K. Bleckmann* und *H. Meier*, *Chem. Ber.* **116**, 3580 (1983).
- 30) Zu einer ausführlichen Diskussion der ¹H-NMR- und PES-Daten im Hinblick auf die Konformationsanalyse vgl. *H. Meier*, *P. König*, *T. Molz*, *R. Gleiter* und *W. Schäfer*, *Chem. Ber.* **118**, 210 (1985).
- 31) Zu einer Diskussion der UV-, IR- und ¹³C-NMR-Daten im Hinblick auf die Ringspannung vgl. Lit.¹⁾.
- 32) Anstelle des Oxidationsmediums CrO₃/H₂SO₄ kann der Komplex CrO₃ · Pyridin · HCl³³⁾ verwendet werden.
- 33) *E. J. Corey* und *J. W. Suggs*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- 34) Die unter Lichtausschluß chromatographierte Verbindung ist farblos, färbt sich aber am Licht innerhalb weniger Stunden.
- 35) Auf die C,H-Analyse wurde bei **46** ebenso verzichtet wie bei **16**, **17** und **57**, da die thermische Belastung im Probengeber des C,H,N-Analysengeräts zu hoch ist.
- 36) Bei den „in situ“-Umsetzungen von **16** sind stets geringe Mengen von **23** vorhanden, auf deren Isolierung in diesem Zusammenhang kein Wert gelegt wurde.
- 37) Bei 90 MHz trägt die Koaleszenztemperatur in CDCl₃ 23 °C. Unterhalb von 10 °C erzeugen die geminalen Methylenprotonen zwei deutlich getrennte Multipletts. Die Ringinversion ist dann langsam im Sinn der NMR-Zeitskala. Zur Ringinversion von benzokondensierten Achtringen vgl. auch Lit.³⁸⁾ und dort aufgeführte Zitate.
- 38) *H. Meier*, *H. Gugel*, *M. Barth* und *U. Plücken*, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 477 (1980).

[427/83]