

Die unsymmetrischen Cyclooctadiene: 1,3-Cyclooctadien-5-in und 1,6-Cyclooctadien-3-in

Norbert Hanold und Herbert Meier*

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

Eingegangen am 27. Dezember 1983

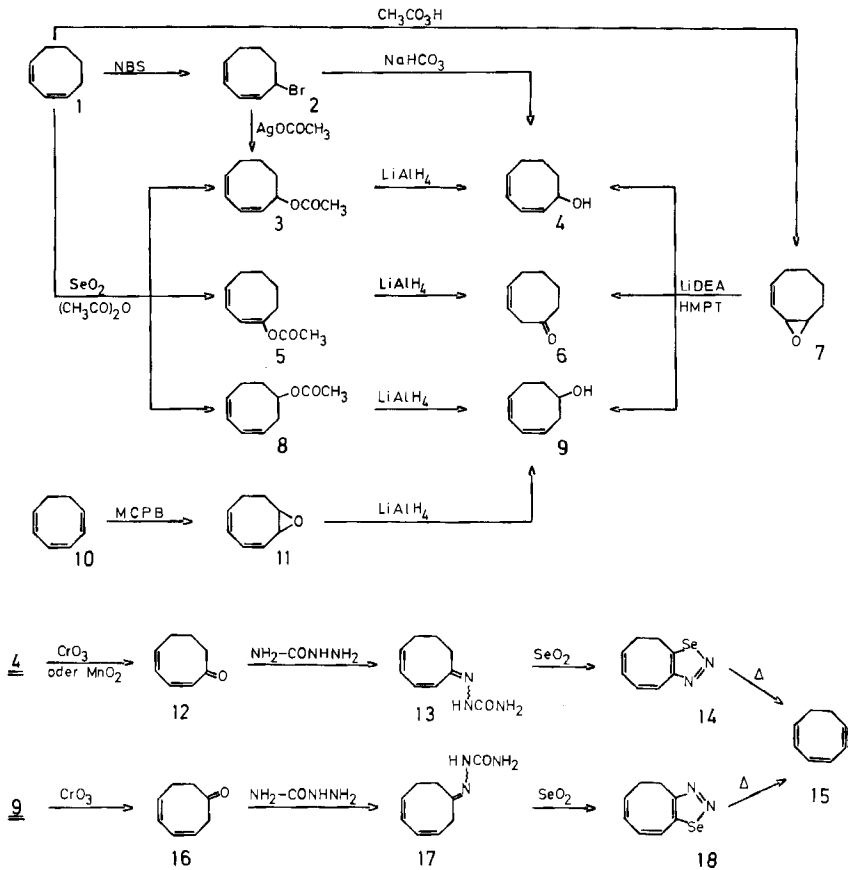
Verschiedene Varianten des synthetischen Zugangs zu den beiden Titelverbindungen **15** und **45** werden diskutiert. **15** und **45** können in situ umgesetzt werden. Für die Isolierung in reiner Form ist ihre mittlere Lebensdauer zu gering. Sie isomerisieren sich auf der C_8H_8 -Energiehyperfläche zu Styrol (**47**) und/oder Benzocyclobuten (**22**).

The Unsymmetrical Cyclooctadienes: 1,3-Cyclooctadien-5-yne and 1,6-Cyclooctadien-3-yne

Different synthetic pathways are discussed for the title compounds **15** and **45**, which can be trapped in solution. Their average lifetimes are too low for an isolation in pure state. Isomerisations on the C_8H_8 -energy hypersurface lead to styrene (**47**) and/or benzocyclobutene (**22**).

1,3-Cyclooctadien-5-in (**15**)

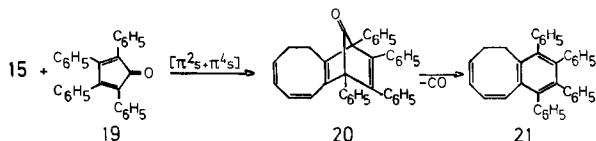
Zur Herstellung von **15** geht man von ungesättigten Achtringverbindungen wie 1,3-Cyclooctadien (**1**) oder 1,3,5-Cyclooctatrien (**10**) aus und führt im letzten Reaktionsschritt die Dreifachbindung ein. Bei der Wohl-Ziegler-Bromierung von **1** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) entsteht nach Moon und Ganz^{1,2)} in 53proz. Ausbeute ein Gemisch aus zwei Monobromiden. Diese Schlußfolgerung basierte auf Produktanalysen verschiedener Folgereaktionen. Die Nacharbeitung zeigte nun anhand des ¹³C-NMR-Spektrums des Rohprodukts, daß die NBS-Bromierung einheitlich zu 5-Brom-1,3-cyclooctadien (**2**) abläuft und die Produktaufspaltung erst danach einsetzen kann. Bei der schonenden Hydrolyse von **2** mit Natriumhydrogencarbonat entsteht selektiv³⁾ der Alkohol **4** mit einer Ausbeute von 96%. Durch Oxidation mit CrO_3 erhält man das Keton **12** (63%), über dessen Semicarbazon **13** (56%) die Herstellung des Selenadiazols **14** versucht wurde. **14** sollte eine geeignete Vorstufe sein, um durch Fragmentierung zum gewünschten Dienin **15** zu gelangen. Die Umsetzung von **13** mit Selendioxid in wasserfreiem Dioxan oder Eisessig führt jedoch leider nur in Spuren zu **14**. Hauptreaktion ist mit 77% die Rückbildung des Ketons **12**. **13** gehört also zu den ganz wenigen Ausnahmen von Semicarbazonen mit α -ständiger Methylen- oder Methylgruppe⁴⁾, die den Selenadiazol-Ringschluß nicht oder in nur ganz untergeordnetem Maßstab zeigen. Wir haben daher einen alternativen Reaktionsweg über das isomere Selenadiazol **18** eingeschlagen. **1** geht bei der Behandlung mit Selendioxid/Acetanhydrid zu **15** – 30% in ein 15:10:75-Gemisch der Ester **3**, **5** und **8** über^{5,6)}. **3**, das auch aus **2** mit Silberacetat zugänglich ist¹⁾, stellt wohl das Primärprodukt dar, es lagert sich thermisch jedoch leicht in seine Isomeren **5** und **8** um.



Das Acetatgemisch kann ohne weitere Trennung mit LiAlH_4 hydrierend gespalten werden. In 65proz. Ausbeute bilden sich die entsprechenden Alkohole, wobei 1,3-Cyclooctadien-1-ol sofort zum 3-Cycloocten-1-on (**6**) tautomerisiert. Bei der Jones-Oxidation⁷⁾ geht **4** in **12** und **9** in **16** über (Gesamtausbeute 59%). Eine säulenchromatographische Trennung ist auf der Stufe **4/6/9** in die Anteile **4/9** und **6** oder auf der Stufe **12/6/16** in die Fraktionen **16/6** und **12** möglich. In jedem Fall ist das gewünschte Keton **16** nur sehr schwer ganz rein vom Keton **6** zu bekommen. Ein weiterer Nachteil dieses Syntheseweges ist die relativ geringe Ausbeute $1 \rightarrow 8 \rightarrow 9 \rightarrow 16$. Zu dem Produktgemisch **4/6/9** kann man auch gelangen durch Epoxidierung von **1** mit Peressigsäure zu **7** (78%) und Öffnung des Oxiranrings mit Lithiumdiethylamin (LiDEA) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)^{8,9)}. Die Oxidation mit aktiviertem MnO_2 spricht nur auf den α,β -ungesättigten Alkohol **4** an, wodurch man ein destillativ oder chromatographisch trennbares Gemisch **9/12/6** erhält. Der auf diese Weise gewonnene Alkohol **9** (54%) kann dann, wie oben beschrieben, mit CrO_3 in das Keton **16** übergeführt werden (51%). Auch dieser Weg erwies sich als tückisch; insbesondere stört die Verunreinigung von **16** durch geringe Anteile von **6**, die nicht ganz auszuschließen sind. Die beste Aus-

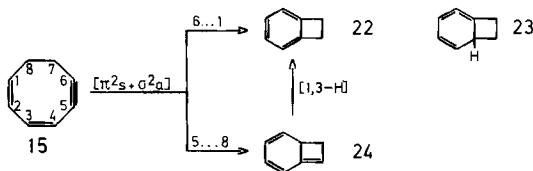
beute an Keton **16** und ein besonders reines Produkt wird auf dem Weg **10**→**11**→**9**→**16** erhalten. 1,3,5-Cyclooctatrien wird mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPB) zum Epoxid **11** umgesetzt (66%), das ganz geringe Mengen 3,4-Epoxycycloocta-1,5-dien enthält. Reduktive Ringöffnung mit LiAlH_4 führt in 73proz. Ausbeute zum Alkohol **9**, der wie oben zu **16** oxidiert wird. Die Gesamtausbeute an **16** ist bezogen auf **10** als Ausgangsverbindung 25%. (Die Reaktionssequenzen aus **1** haben Gesamtausbeuten von ca. 9 bzw. 21%.) **16** bildet mit 52% Ausbeute das Semicarbazon **17** mit einem *Z/E*-Isomerenverhältnis von 1 : 2. Unabhängig von dieser Verteilung¹⁰) entsteht mit Selenoxid regio-spezifisch das 1,2,3-Selenadiazol **18**. **18** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 zwei Signale bei hohem Feld, ein Multiplett bei $\delta = 2.7$ (5-H) und ein Triplet mit $^3J = 6.0$ Hz bei $\delta = 3.5$ (4-H). Die olefinischen Protonen 6,7,8-H führen zu einem komplexen Multiplett bei $5.9 < \delta < 6.2$. 9-H liegt bei $\delta = 6.66$ und ist ein Dublett mit $^3J = 11.9$ Hz. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 findet man acht Signale: C-4,5 bei $\delta = 28.1/27.2$, C-6,7 bei $\delta = 125.4/129.6$, C-8 bei $\delta = 135.5$, C-9 bei $\delta = 118.8$ ¹¹), C-3a bei $\delta = 160.1$ und C-9a bei $\delta = 154.5$.

Fragmentiert man **18** in siedendem Xylol in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (**19**), dann wird das intermediär gebildete 1,3-Cyclooctadien-5-in (**15**) in situ abgefangen. Man isoliert mit 29% Ausbeute den Kohlenwasserstoff **21**.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 beobachtet man bei $\delta = 3.08$ ein Triplet mit $^3J = 5.9$ Hz für 5-H, ein Multiplett bei $\delta = 2.24$ für 6-H, ein Multiplett für die olefinischen Protonen 7,8,9,10-H bei $5.72 \leq \delta \leq 5.91$ und ein Multiplett für die aromatischen Protonen bei $6.76 \leq \delta \leq 7.33$.

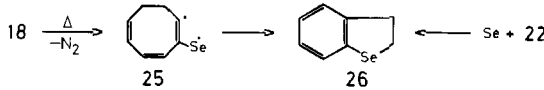
Bei dem Versuch das 1,3-Cyclooctadien-5-in (**15**) durch Thermolyse von **18** an Kupferpulver herzustellen und in reiner Form in einer Kühlfalle auszufrieren, stellt man fest, daß **15** dazu eine zu geringe Lebensdauer hat. Nur Spuren von **15** gelangen in die Kühlfalle, der Rest (24% bez. auf **18**) hat sich vollständig zu Benzocyclobuten (**22**) isomerisiert¹²).



Eine transannulare Wechselwirkung von C-6 mit C-1 bzw. C-5 mit C-8 kann im Sinn einer $[\pi^2_s + \sigma^2_a]$ -Reaktion direkt zu **22** bzw. zu **24** führen, das durch eine 1,3-H-Verschiebung in **22** übergehen kann. Der erste H-Transfer (an die Dreifachbindung) kann vor, während oder nach der C-C-Knüpfung geschehen. Die Analogie zur Valenzisomerisierung 1,3,5-Cyclooctatrien \rightleftharpoons Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien^{13,14}) legt die disrotato-

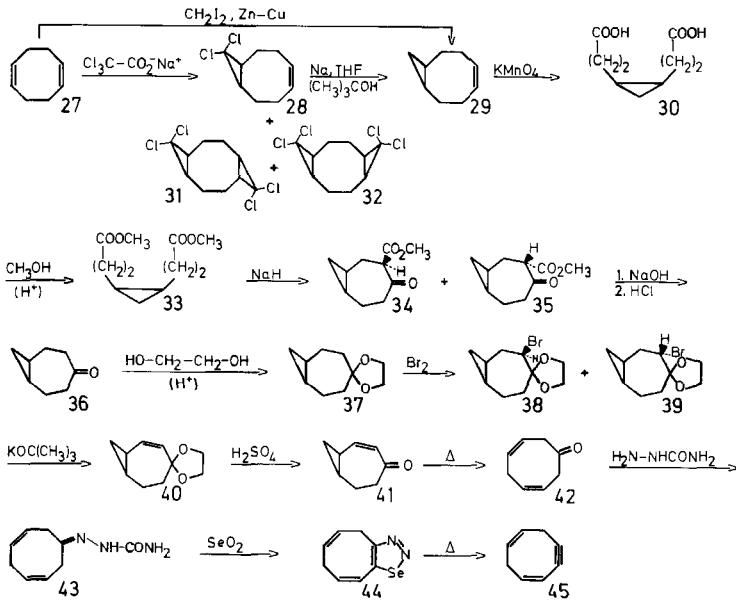
rische electrocyclic Ringschlußreaktion zum Bicyclo[4.2.0]octa-1,2,4-trien (**23**) nahe, der eine suprafaciale 1,5-H-Verschiebung folgt – also zwei thermisch erlaubte Stufen, die insgesamt einem $[\pi^2s + \sigma^2a]$ -Prozeß entsprechen. Der $[\pi^2s + \sigma^2a]$ -Formalismus soll aber asynchrone Prozesse nicht ausschließen. Der Energieinhalt von **15** ist hinreichend groß¹⁵⁾, um Radikalprozesse plausibel erscheinen zu lassen.

Im Thermolysegefäß bleibt am Kupferpulver 2,3-Dihydrobenzo[*b*]selenophen (**26**) zurück, das durch Umlagerung aus dem Primärfragment **25** oder aus **22** und atomarem Selen entstanden sein kann:



1,6-Cyclooctadien-3-in (**45**)

Im nachfolgenden Schema ist der Syntheseprozess für das Keton **42** beschrieben, das dann über das 1,2,3-Selenadiazol **44** in das Cycloalkin **45** umgewandelt werden kann.

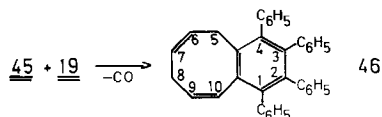


Aus 1,5-Cyclooctadien (**27**) erzeugt man durch Cycloaddition von Dichlorcarben den Bicyclus **28**¹⁶⁾. Durch Modifikation der Bedingungen läßt sich die Ausbeute auf 73% steigern. Als Nebenprodukt erhält man das Bisaddukt in einer 1:4-Verteilung von *syn*- und *anti*-Form. Mit Natrium, THF und *tert*-Butylalkohol lassen sich die beiden Chlorsubstituenten mit 93% nahezu quantitativ gegen Wasserstoff austauschen¹⁷⁾. **29** ist auf diese Weise besser zugänglich als durch direkte Methylenaddition (37% aus **27**)¹⁸⁾. Oxidative Ringöffnung ergibt die *cis*-1,2-Cyclopropandipropionsäure **30**. Anwendung der Reaktionsbedingungen von *Cope*¹⁸⁾ auf den reinen Bicyclus **29** führt dabei zu einer

Ausbeutesteigerung auf 86%. Veresterung mit Methanol (65–77%) und Cyclisierung in einer Dieckmann-Kondensation mit Natriumhydrid unter Beachtung des *Ruggli-Ziegler*-Verdünnungsprinzips liefert mit 66% Ausbeute den bicyclischen Ketosäureester¹⁸⁾. Nach ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen liegen die zwei Stereoisomeren (**34** und **35**) im Verhältnis 1:1 vor. Beide lassen sich glatt (88–97%) zu dem Keton **36** spalten. Acetalisierung mit Glycol/*p*-Toluolsulfonsäure zu **37** (92%) schützt die Carbonylfunktion bei der Bromierung zu dem 1:1-Gemisch der Diastereomeren **38** und **39** und der anschließenden Dehydrobromierung zu **40** (62% bez. auf **37**)¹⁹⁾. Nach Abspaltung der Schutzgruppe mit verdünnter Schwefelsäure hat man das bicyclische Keton **41** (76–95%), das durch Pyrolyse bei 390°C/7–10 Torr im Stickstoffstrom in das gewünschte 3,6-Cyclooctadienon **42** (Ausb. 78–89%) übergeht²⁰⁾. Über das Semicarbazon **43** (47%) erhält man das 1,2,3-Selenadiazol **44** (65%). Der Syntheseweg zu **44** ist mit 13 Stufen relativ lang – er führt jedoch in einer vernünftigen Gesamtausbeute zum Zielmolekül: aus 100 g 1,5-Cyclooctadien können so bis zu 9 g Selenadiazol **44** hergestellt werden.

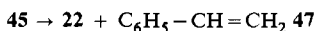
Das ¹H-NMR-Spektrum von **44** zeigt die Methylengruppen als Triplett mit ³J = 6.7 Hz bei δ = 2.69 (7-H) und als Dublett mit ³J = 5.6 Hz bei δ = 3.91 (4-H). Im Tieffeldteil ergeben 5,6,8-H ein komplexes Multipllett (5.49 ≤ δ ≤ 6.17) und 9-H ein Dublett mit ³J = 10.6 Hz bei δ = 6.74. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man C-4,7 bei δ = 26.5/27.4, C-9 bei 121.0, C-8 bei 132.1 und C-5,6 bei 124.7/127.0. Die quartären C-Atome liegen bei 155.2 (C-9a) und 157.4 (C-3a).

Bei der thermischen Fragmentierung in Xylol in Gegenwart von Tetraphenylcyclooctadienon (**19**) isoliert man 64% des Abfangproduktes **46**.



Das Dublett von Dubletts bei δ = 2.75 (³J = 7.4, ³J = 2.4) stammt von den Protonen 8-H. 5-H gibt ein Dublett (δ = 3.14, ³J = 3.5 Hz). Die olefinischen Protonen 6,7,9-H absorbieren als komplexes Multipllett bei 5.36 ≤ δ ≤ 5.73 und das Proton 10-H erscheint bei 6.59 als Dublett mit ³J = 10.2 Hz. Die 20 aromatischen Protonen liegen zwischen δ = 6.78 und 7.09.

Der Versuch, **45** bei der Pyrolyse an Kupferpulver in reiner Form in einer Kühlfalle zu isolieren, führt nur zu Spuren des cyclischen Alkins. An seiner Stelle erhält man Benzocyclobuten (**22**) und Styrol (**47**) im Verhältnis 22: 78 (Gesamtausbeute 18%). Unter diesen Bedingungen ist eine thermische Umwandlung **22** → **47** nicht möglich. **22** und **47** sind also auf getrennten Wegen gebildete Isomerisierungsprodukte von **45**²¹⁾.



Schlußbemerkung

Die unsymmetrischen Cyclooctadienine **15** und **45** entstehen bei der thermischen Fragmentierung der entsprechenden Selenadiazole und können in Lösung umgesetzt wer-

den. Eine Reindarstellung ist im Gegensatz zu den beiden symmetrischen Cyclooctadieninen²²⁾ nicht möglich. Die thermodynamische Stabilität aller vier strukturisomeren Cyclooctadienine ist zwar ganz ähnlich¹³⁾, entscheidend ist jedoch die kinetische Stabilität. **45** und **15** wandeln sich leicht in Styrol (**47**) und/oder Benzocyclobuten (**22**) um – zwei Isomerisierungsprozesse in der C₈H₈-Reihe, die offensichtlich sehr kleine Aktivierungsschwellen besitzen. Auch unter Blitz-Vakuumthermolysenbedingungen ließen sich **15** und **45** nicht in reiner Form gewinnen²¹⁾.

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

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte: nicht korrigiert. – IR-Spektren: in KBr, CCl₄ oder als Film, Perkin-Elmer 221 und 281 B. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃, TMS als interner Standard, Bruker WP 80, WH 90, WM 400. – Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß, Varian MAT 711 A und MAT 112 S.

5-Brom-1,3-cyclooctadien (**2**): 10.8 g (0.1 mol) 1,3-Cyclooctadien (**1**) werden mit 17.8 g (0.1 mol) NBS nach der Methode von *Moon* und *Ganz*^{1,2)} umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (≈ 9.8 g, 53%) erweist sich im ¹³C-NMR-Spektrum als praktisch einheitliche Verbindung **2**. Das gilt auch für das Destillat bei 37–54 °C/0.1 Torr. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.5 (C-7), 27.1 (C-8), 33.3 (C-6), 52.1 (C-5), 124.7/125.4/132.5/132.8 (C-1,2,3,4).

2,4-Cyclooctadien-1-ol (**4**): 8.5 g (0.05 mol) **2** werden unter Rühren in 100 ml Aceton/60 ml Wasser mit 10 g NaHCO₃ unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Acetons und Zugabe von so viel Wasser bis eine vollständige Lösung vorliegt, wird drei- bis viermal mit je 120 ml Ether extrahiert. Die über MgSO₄ getrocknete organische Phase wird vom Solvens befreit und über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Bei 4 · 10⁻² Torr erhält man 6 g (96%) **4** vom Sdp. 44–48 °C²³⁾. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.6 (C-7), 28.5 (C-6), 32.9 (C-8), 70.3 (C-1), 124.2/125.5/132.6/135.7 (C-2,3,4,5).

2,4-Cyclooctadien-1-on (**12**): *Jones-Oxidation*²⁴⁾ von **4** führt in 63proz. Ausbeute zu **12** vom Sdp. 24–27 °C/0.1 Torr³⁾. Die Oxidation kann mit ähnlicher Ausbeute mit aktiviertem MnO₂ vorgenommen werden⁹⁾. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.8/32.6 (C-6,7), 38.5 (C-8), 128.3/131.5/136.7/138.2 (C-2,3,4,5), 206.1 (C-1).

2,4-Cyclooctadien-1-on-semicarbazon (**13**): Analog nach Vorschrift von Lit.²²⁾ gewinnt man aus **12** 56% **13**, das aus Ethanol umkristallisiert bei 160–162 °C schmilzt. – IR (KBr): 3450, 3175, 1685, 1580, 1460, 1420, 1090, 780, 710 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 179 (72%, M⁺), 151 (62), 135 (32), 120 (38), 118 (34), 108 (70), 106 (100), 91 (97), 79 (99), 78 (61), 77 (57).

C₉H₁₃N₃O (179.2) Ber. C 60.34 H 7.26 N 23.46 Gef. C 60.53 H 7.29 N 23.46

8,9-Dihydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (**14**): Die Umsetzung von **13** mit SeO₂ in Dioxan in Analogie zur Vorschrift von Lit.²²⁾ oder in Eisessig führt nur zu Spuren von **14**. Bei der entsprechenden Säulenchromatographie isoliert man im wesentlichen das Keton **12**. Die schwach gelbe Selenadiazolfraction (≤ 1%) wurde massenspektroskopisch identifiziert: M⁺ bei *m/e* = 214 (Se-Isotopenmuster).

Cyclooctadienolacetate **3**, **5** und **8**: 1,3-Cyclooctadien (**1**) wird mit SeO₂ und Acetanhydrid wie beschrieben⁶⁾ umgesetzt. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie zeigen an, daß das in 15–31proz. Ausbeute erhaltene Destillat vom Sdp. 63–65 °C/2 Torr ein Isomerengemisch von 3,5-Cyclo-

octadien-1-olacetat (**8**), 2,4-Cyclooctadien-1-olacetat (**3**) und 1,3-Cyclooctadien-1-olacetat (**5**) ist. Das Prozentverhältnis beträgt 75:15:10²⁵). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (s, CH₃ von **8**), 2.04 (s, CH₃ von **3**), 2.12 (s, CH₃ von **5**), 1.22–2.62 (m, CH und CH₂ von **3**, **5** und **8**), 4.74–5.02/5.24–6.30 (m, olef. H von **3**, **5** und **8**). – ¹³C-NMR (CDCl₃) von **8**: δ = 20.6 (CH₃), 31.6/26.6/24.2 (C-2,7,8), 70.1 (C-1), 130.9/128.9/125.8/124.5 (C-3,4,5,6), 169.4 (CO).

Cyclooctadienole 4/9 und 3-Cycloocten-1-on (6) aus 3/5/8: Zu 22.4 g (0.13 mol) **3/5/8** in 150 ml wasserfreiem Ether werden 7.0 g (0.18 mol) LiAlH₄ in 200 ml wasserfreiem Ether so langsam zugegeben, daß die Lösung leicht siedet. Nach einer weiteren Stunde Rückflußsiedens werden unter Kühlung Eisstückchen zugegeben, bis das überschüssige LiAlH₄ zerstört ist. Das ausgefallene Aluminiumhydroxid bringt man mit 10proz. Schwefelsäure in Lösung, trennt die Etherphase ab und extrahiert die wäßrige Phase noch dreimal mit je 100 ml Ether. Nach Entfernen des Ethers bei Normaldruck destilliert man den Rückstand bei 2 Torr. Im Siedebereich 62–67°C erhält man 10.6 g (65%) der Alkohole **4**, **9** und des Ketons **6**. Das Verhältnis entspricht den Ausgangsverbindungen. (Durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (60 × 8 cm) kann **6** weitgehend abgetrennt werden. Man eluiert dazu mit Benzol/Ether/Ethanol-Gemischen steigender Polarität.) 3,5-Cyclooctadien-1-ol (**9**): ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.1 (C-7), 30.2/35.2 (C-2,8), 67.4 (C-1), 124.6/127.0/128.4/131.3 (C-3,4,5,6).

Cyclooctadienone 12 und 16: Bei der Oxidation von 10 g (0.08 mol) des Gemisches **4/9** mit 24 ml Standard-Jones-Reagenz^{7,24}) in 600 ml über KMnO₄ destilliertem Aceton bei –5 bis 0°C erhält man 5.9 g (59%) eines Gemisches von **12** und **16**, das mit Benzol an einer Kieselgelsäule (120 × 3,5 cm) aufgetrennt wird. Dabei eluiert man zunächst 3,5-Cyclooctadien-1-on (**16**) mit gegebenenfalls noch wenig vorhandenem Keton **6** und danach 2,4-Cyclooctadien-1-on (**12**). Das Verhältnis **16**:**12** ist ca. 1:1. (Der Anteil an dem gewünschten Keton **16** ist durch Isomerisierung herabgesetzt.)

3,5-Cyclooctadien-1-on (**16**): Sdp. 64–67°C/2 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.3–2.6 (m, 4H, 7,8-H), 3.2 (d, 2H, 2-H), 5.8–6.1 (m, 4H, 3,4,5,6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.4 (C-7), 39.0/43.7 (C-2,8), 125.3/126.1/128.7/130.9 (C-3,4,5,6), 208.5 (C-1).

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 O 13.10 Gef. C 78.34 H 8.09 O 13.57

2,4-Cyclooctadien-1-on (**12**) siehe oben.

9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-en (**7**): Herstellung aus 1,3-Cyclooctadien (**1**) und Peressigsäure nach Vorschrift⁸). Ausb. 78%.

Cyclooctadienole 4/9 und 3-Cycloocten-1-on (6) aus 7: Bei der Umsetzung von **7** mit Lithiumdiethylamin (LiDEA) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) erhält man **4**, **6** und **9**. Die Produktverteilung hängt von den Bedingungen ab⁹). Durch die Behandlung mit aktiviertem Mangandioxid entsteht daraus ein Gemisch **12/6/9**. **9** kann in einer Ausbeute von 54% abgetrennt werden und, wie beschrieben, mit CrO₃ in **16** übergeführt werden (Ausb. 51%). Die Nacharbeitung ergab, daß ähnlich wie bei dem Syntheseweg **1** → **8** → **9** die destillative oder säulenchromatographische Abtrennung von **6** nur unvollständig gelingt. Schon geringe Anteile von **6** stören aber ganz erheblich, da sie beim weiteren Synthesegang mitgeschleppt werden und schließlich zu 1-Cycloocten-3-in führen!

9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4-dien (**11**): 34.7 g (327 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien (**10**) werden in 150 ml trockenem Dichlormethan bei 0°C tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 62.7 g (327 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPB) in 700 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach vollständiger Zugabe rührt man weitere 16 h bei Raumtemp. Die filtrierte Lösung wird dreimal mit je 150 ml 5proz. Natronlauge, dreimal mit je 150 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und dreimal mit je 150 ml Wasser gewaschen. Die über MgSO₄ getrocknete organische Phase wird am Rotationsver-

dampfer vom Lösungsmittel befreit und über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 26.2 g (66%), Sdp. 60–65°C/20 Torr, Lit.³⁾-Sdp. 68–69°C/13 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.74–2.34 (m, 4H, 6,7-H), 2.94–3.09 (m, 1H, 8-H), 3.35–3.42 (m, 1H, 1-H), 5.21–5.93 (m, 4H, 2,3,4,5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.7/26.3 (C-6,7), 53.9/56.9 (C-1,8), 122.9/124.1/128.9/129.3 (C-2,3,4,5).

3,5-Cyclooctadien-1-ol (9) aus 11: Zu 2.6 g (69 mmol) LiAlH₄ in 200 ml wasserfreiem Ether werden unter Rühren und Eiskühlung 26.1 g (214 mmol) Epoxid **11**, gelöst in 200 ml Ether getropft. Danach wird 15 h bei Raumtemp. und 1 h unter Rückfluß gerührt. Man zerstört dann das überschüssige LiAlH₄ mit Eisstückchen und gibt so viel 10proz. Schwefelsäure zu, bis der ganze Niederschlag aufgelöst ist. Die wäbr. Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 150 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und vom Solvens befreit. Das Rohprodukt läßt sich durch Destillation an einer 30-cm-Vigreux-Kolonne reinigen. Sdp. 65–70°C/2 Torr. Ausb. 19.4 g (73%).

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 O 12.88 Gef. C 77.15 H 9.64 O 13.21

3,5-Cyclooctadien-1-on-semicarbazon (17): **9** wird, wie oben für das Gemisch 9/4 beschrieben, durch Jones-Oxidation in das Keton **16** übergeführt (Ausb. 51%). Sein Semicarbazon **17** läßt sich in Analogie zu **12** → **13** herstellen. Ausb. 52% (*E*:*Z* = 2:1), Schmp. 128°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3475, 3190, 3005, 1680, 1580, 1460, 1340, 1090, 655, 605 cm⁻¹. – ¹³C-NMR (CDCl₃): *E*-Konfiguration: δ = 26.1 (C-7), 30.0 (C-2), 35.2 (C-8), 124.7/126.4/128.0/130.6 (C-3,4,5,6), 151.0 (CO), 158.5 (CN); *Z*-Konfiguration: δ = 25.4, 38.0, 126.8, 128.7, 130.6, 151.2, 158.8. (Die restlichen Signale werden von der *E*-Form überdeckt.)

C₉H₁₃N₃O (179.2) Ber. C 60.31 H 7.31 N 23.45 O 8.93
Gef. C 60.24 H 7.28 N 23.31 O 9.17

4,5-Dihydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (18): Zu 6 g (34 mmol) **17**, gelöst in 300 ml Dioxan, wird langsam unter Rühren eine gesättigte wäßrige Lösung von 7.5 g (67 mmol) Selendioxid zuge tropft. Unter Lichtausschluß rührt man bei Raumtemp. 20 h. Das Reaktionsgut wird auf 300 ml Wasser geschüttet und dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 300 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Solvens Ether/Dioxan wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (3.5 × 70 cm) mit Toluol chromatographiert. Ausb. 3.9 g (55%); schwach gelbes Öl, das nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann. – IR (reine Phase): 3010, 2925, 1510, 1435, 1305, 890, 775, 705, 655 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 (m, 2H, 5-H), 3.51 (t, ³J = 6.0 Hz, 2H, 4-H), 5.91–6.19 (m, 3H, 6,7,8-H), 6.66 (d, ³J = 11.9 Hz, 1H, 9-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.2/28.1 (C-4,5), 118.8 (C-9), 125.4/129.6 (C-6,7), 135.5 (C-8), 154.5 (C-9a), 160.1 (C-3a). – MS (70 eV): *m/e* = 212 (2%, M⁺, Selenmuster), 183 (46, M – N₂ – H¹⁺, Selenmuster), 104 (37, M – N₂ – Se¹⁺), 103 (100, M – N₂ – Se – H¹⁺).

C₈H₈N₂Se (211.1) Ber. C 45.51 H 3.82 N 13.27 Gef. C 45.31 H 3.73 N 13.29

Thermolyse von 18 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (19): 211 mg (1 mmol) **18** werden mit 1.92 g **19** (5 mmol) in 20 ml Xylol gegeben und unter Rühren in ein 180°C heißes Bad getaucht. Nach 2 h entfernt man das Xylol am Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Aluminiumoxid-Säule (3.5 × 80 cm, Aktivitätsstufe I) mit Petrolether/Toluol (10:3). Als erste Fraktion erhält man als Abfangprodukt von 1,3-Cyclooctadien-5-in (**15**) das 5,6-Dihydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (**21**), das aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 134 mg (29%), Schmp. 228°C. – IR (KBr): 3030, 1600, 1495, 1440, 1070, 1025, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.24 (m, 2H, 6-H), 3.08 (t, ³J = 5.9 Hz, 2H, 5-H), 5.80 (m, 4H, 7,8,9, 10-H), 6.76–7.33 (m, 20H, arom. H).

C₃₆H₂₈ (460.6) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.93 H 6.01

Thermolyse von Selenadiazol 18 auf Kupferpulver: 566 mg (2.7 mmol) **18** werden in etherischer Lösung auf 2 g Kupferpulver aufgetragen. Der Ether wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Thermolyse wird unter Stickstoff bei 20 Torr gestartet, in dem man den Thermolysekolben in ein 180°C heißes Bad taucht. Nach ca. 30 s erniedrigt man den Druck auf 1 Torr. Das Thermolysat wird in einer Kühlfalle bei -196°C ausgefroren. Es enthält nur Spuren von 1,3-Cyclooctadien-5-in (**15**). Man isoliert praktisch reines Benzoocyclobuten (**22**) in einer Ausbeute von 67 mg (24%).

Der Thermolysertückstand wird in Ether aufgenommen, filtriert und mit Petrolether 60 bis 90°C/Toluol (7:3) an einer Kieselgelsäule (4 × 70 cm) chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man 23 mg (8%) eines Polymerengemisches. Die zweite Fraktion besteht aus 77 mg (16%) 2,3-Dihydrobenzo[*b*]selenophen (**26**)²⁶. – IR (CCl₄): 3060, 2940, 1460, 1445, 1245, 1045, 1025 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.37 (schmales m bei 400 MHz, 4H, 2,3-H), 7.07 (m, 2H, 4,5-H), 7.17 (m, 1H, 6-H), 7.33 (m, 1H, 7-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.5 (C-2), 38.7 (C-3), 124.7/124.8/125.7/127.3 (C-4,5,6,7), 137.0/143.1 (C-3 a, 7 a). – MS (70 eV): *m/e* = 184 (100%, M⁺, Se-Muster), 104 (19, M – Se¹⁺), 103 (15, M – SeH¹⁺), 102 (M – Se – 2H¹⁺), 77 (10, C₆H₅⁺).

9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]non-4-en (28)²⁷: 108 g (1 mol) 1,5-Cyclooctadien (**27**) und 37.1 g (200 mmol) Natriumtrichloracetat werden in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und 20 h bei 105 bis 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert, das überschüssige 1,5-Cyclooctadien bei ca. 70–100 Torr entfernt und schließlich bei 10 Torr das Produkt **28** (Sdp. 89–91°C, Ausb. 27.8 g, 73%) gewonnen. Das zurückgewonnene Dien kann ohne zusätzliche Reinigung wieder in den Prozeß eingesetzt werden. Bei drei Zyklen lassen sich so 70% von **27** in **28** überführen.

Aus dem in Aceton aufgenommenen Destillationsrückstand werden durch Einengen 1.8 g (1%) 5,5,10,10-Tetrachlortricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decan vom Schmp. 175°C isoliert. *anti*-Form **31** und *syn*-Form **32** verhalten sich wie 4:1.

9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]non-4-en (28): IR (reine Phase): 3010, 2930, 1480, 820, 770 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.49–2.67 (m, 10H, 1,2,3,6,7,8-H), 5.40–5.73 (m, 2H, 4,5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.4/25.7 (C-2,3,6,7), 32.1 (C-1,8), 66.1 (C-9), 128.9 (C-4,5). – MS (70 eV): *m/e* = 190/192/194 (≈ 1%, M⁺, Cl₂-Muster), 155/157 (15%, M – Cl¹⁺, Cl-Muster), 93 (50), 81 (100).

5,5,10,10-Tetrachlortricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decan (31/32): IR (KBr): 2945, 1475, 1200, 1030, 815, 785 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36–1.93 (m, 8H, 2,3,7,8-H), 1.93–2.44 (m, 4H, 1,4,6,9-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃) von **31**: δ = 21.3 (C-2,3,7,8), 31.0 (C-1,4,6,9), 65.9 (C-5,10); ¹³C-NMR (CDCl₃) von **32**: δ = 21.9 (C-2,3,7,8), 34.5 (C-1,4,6,9), 65.2 (C-5,10). – MS (70 eV): *m/e* = 278/276/274/272 (0.5%²⁸), M⁺, Cl₄-Isotopenmuster), 243/241/239/237 (8, M – Cl¹⁺, Cl₃-Muster), 205/203/201 (17, M – 2 Cl – H¹⁺, Cl₂-Muster), 193/191/189 (21, M – CHCl₂¹⁺, Cl₂-Muster), 165 (21), 127 (44), 111 (65), 109 (100), 101 (32), 91 (74).

C₁₀H₁₂Cl₄ (274.0) Ber. C 43.83 H 4.41 Cl 51.76 Gef. C 44.00 H 4.45 Cl 51.39

Bicyclo[6.1.0]non-4-en (29)²⁹: 120 g (5.2 mol) Natrium werden in 2400 ml wasserfreiem THF zum Rückfluß erhitzt. Dazu tropft man 260 ml *tert*-Butylalkohol und gibt dann langsam unter Rühren 80 g (418 mmol) **28**, gelöst in 240 ml *tert*-Butylalkohol zu. Nach 12 h Rückflußsieden filtriert man durch eine Nutsche mit Glaswatte, wäscht mit Ether und gibt zum Filtrat unter kräftigem Rühren Eisstückchen, bis zwei klare Phasen entstehen. Man trennt sie ab, extrahiert die Wasserphase zweimal mit der äquivalenten Menge Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 × 800 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (800 ml) und trocknet über MgSO₄. Über eine 140-cm-Kolonnen wird bei Normaldruck das Lösungsmittel entfernt, danach destilliert man das Produkt bei 80 Torr, Sdp. 57°C, an einer 30-cm-Vigreux-Kolonnen. Ausb. 47.4 g (93%). – IR (rein): 2930, 1460, 1010, 845, 715 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.25 bis -0.11 (m, 1H,

9-H (*endo*)), 0.51–1.04 (m, 3H, 1,8-H und 9-H (*exo*)), 1.04–1.60 (m, 2H, 2,7-H), 1.80–2.54 (m, 6H, 2,3,6,7-H), 5.44–5.90 (m, 2H, 4,5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.4$ (C-9), 16.5 (C-1,8), 27.3/29.9 (C-2,3,6,7), 130.4 (C-4,5). – MS (70 eV): $m/e = 122$ (10%, M^+), 107 (34, $\text{M} - \text{CH}_3^+$), 93 (59, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5^+$), 80 (100, C_6H_8^+).

cis-1,2-Cyclopropandipropionsäure (30)³⁰: Zu einer Lösung von 47 g (386 mmol) **29** und 36 g NaHCO_3 in 3000 ml Aceton werden unter starkem Rühren 176 g (1.14 mol) KMnO_4 in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Reaktion filtriert man, entfernt das Aceton und nimmt den Rückstand in 400 ml Ether auf. Man extrahiert mit 3×40 ml 5proz. Na_2CO_3 -Lösung und mit 2×60 ml Wasser. Zur wäßrigen Phase gibt man 2000 ml 3proz. Na_2CO_3 -Lösung und extrahiert damit den abgasaugten Feststoff. Der alkalische Auszug wird zweimal mit je 400 ml Ether gewaschen und bei -10°C mit 20proz. Schwefelsäure gegen Kongorot angesäuert. Man sättigt die wäßrige Lösung mit NaCl und extrahiert mit 5×200 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen werden über MgSO_4 getrocknet, vom Solvens befreit und bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 61.6 g (86%), Schmp. 73°C (aus Toluol/Petrolether $30-50^\circ\text{C}$ (1:1)). Lit.¹⁸-Schmp. $78-79^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3000, 1700, 1430, 1300, 1220, 940 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.36$ bis -0.02 (m, 1H, 3-H (*endo*)), 0.47–1.04 (m, 3H, 1,2-H und 3-H (*exo*)), 1.20–2.02 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.43 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 11.7 (s, breit, 2H, OH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.6$ (C-3), 15.3 (C-1,2), 23.9 (C- α), 34.5 (C- β), 180.3 (CO_2H). – MS (70 eV): $m/e = 168$ (14%, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}^+$), 127 (51), 109 (26), 95 (25), 91 (28).

cis-1,2-Cyclopropandipropionsäure-dimethylester (33): Herstellung nach Lit.¹⁸). Ausb. 65–77%, Sdp. $80-96^\circ\text{C}/0.04$ Torr, Lit.¹⁸-Sdp. $100-104^\circ\text{C}/0.7$ Torr. – IR (rein): 2950, 1735, 1440, 1360, 1255, 1165, 1015 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.58$ bis -0.27 (m, 1H, 3-H (*endo*)), 0.24–0.73 (m, 3H, 1,2-H und 3-H (*exo*)), 1.01–1.78 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.27 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.53 (s, 6H, OCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.3$ (C-3), 15.1 (C-1,2), 23.9 (C- α), 34.2 (C- β), 51.1 (OCH_3), 173.6 (CO). – MS (70 eV): $m/e = 214$ (1%, M^+), 183 (27, $\text{M} - \text{OCH}_3^+$), 150 (100, $\text{M} - 2\text{CH}_3\text{OH}^+$), 140 (27), 122 (23), 109 (43).

4-Oxobicyclo[5.1.0]octan-3-carbonsäure-methylester (34/35): Herstellung nach Lit.¹⁸). Ausb. 66%, Sdp. $70-81^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Lit.¹⁸-Sdp. $85-91^\circ\text{C}/0.2$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.11-0.15$ (m, 1H, 8-H (*endo*)), 0.50–1.52 (m, 5H, 8-H (*exo*) und 1,2,6,7-H), 1.94–3.09 (m, 4H, 2,5,6-H), 3.41–3.68 (m, 1H, 3-H), 3.67 und 3.70 (zwei s, 3H, OCH_3 , Intensitätsverhältnis 1:1). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.4/12.4$ (C-1), 12.8/12.8 (C-8), 14.0/14.6 (C-7), 24.1/24.3 (C-6), 26.9/27.2 (C-2), 43.3/44.3 (C-5), 51.6/51.7 (OCH_3), 58.8/60.1 (C-3), 170.3/170.4 (CO_2R), 206.6/207.1 (C-4). – MS (70 eV): $m/e = 182$ (34%, M^+), 154 (22, $\text{M} - \text{CO}^+$), 150 (44, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}^+$), 136 (100, $\text{M} - \text{CO}_2\text{H} - \text{H}^+$), 122 (32), 108 (29), 95 (26).

Bicyclo[5.1.0]octan-4-on (36): Herstellung nach Lit.¹⁸)-Vorschrift. Ausb. 88–97%, Sdp. $58-62^\circ\text{C}/5$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.14-0.11$ (m, 1H, 8-H (*endo*)), 0.41–0.81 (m, 1H, 8-H (*exo*)), 0.81–1.36 (m, 4H, 1,2,6,7-H), 1.94–2.33 (m, 2H, 2,6-H), 2.45 (t, $^3J = 4.4$ Hz, 4H, 3,5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.3$ (C-8), 14.4 (C-1,7), 24.0 (C-2,6), 44.6 (C-3,5), 213.3 (C-4). – MS (70 eV): $m/e = 124$ (49%, M^+), 83 (100), 67 (82).

Bicyclo[5.1.0]octan-4-on-ethylenacetal (37): Herstellung nach Lit.¹⁹)-Vorschrift. Ausb. 92%, Sdp. $47-55^\circ\text{C}/1$ Torr, Lit.¹⁹-Sdp. $62-64^\circ\text{C}/1$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.18-0.06$ (m, 1H, 8-H (*endo*)), 0.39–1.29 (m, 5H, 1,2,6,7-H und 8-H (*exo*)), 1.56–2.18 (m, 6H, 2,3,5,6-H), 3.87 (s, 4H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.1$ (C-8), 15.0 (C-1,7), 23.8 (C-2,6), 38.4 (C-3,5), 64.1/64.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 111.6 (C-4). – MS (eV): $m/e = 168$ (1%, M^+), 139 (27, $\text{M} - \text{CHO}$), 125 (34), 99 (65), 86 (100).

3-Brombicyclo[5.1.0]octan-4-on-ethylenacetal (38/39): Herstellung nach Lit.¹⁹)-Vorschrift. Rohausb. nahezu quantitativ. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde ein Teil durch Destillation gereinigt. Sdp. $74-80^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – IR (rein): 2940, 1460, 1165, 1135, 1100, 1020,

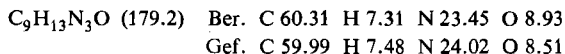
910 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.11-0.11$ (m, 1H, 8-H (*endo*)), 0.50–1.33 (m, 4H, 1,7,6-H und 8-H (*exo*)), 1.33–2.93 (m, 5H, 2,5,6-H), 3.74–4.29 (m, 1H, 3-H), 3.87 (s, 2H, OCH_2), 3.88 (s, 2H, OCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.1/13.2/13.5/13.9/14.6/15.3$ (C-1,7,8), 22.9/24.1 (C-6), 31.3/33.9 (C-5), 36.2/37.3 (C-2), 58.2/59.8 (C-3), 64.7/65.0/65.2/65.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 110.0/110.9 (C-4); die beiden Stereoisomeren liegen als 1:1-Gemisch vor. – MS (70 eV): $m/e = 246/248$ (<1%, M^+ , Br-Muster), 167 (100, M – Br^+), 125 (24), 99 (46), 86 (40).

Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-4-on-ethylenacetal (40): Das Rohprodukt **38/39** kann direkt nach Vorschrift¹⁹ dehydrobromiert werden. Zur Reinigung destilliert man **40** über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen. Ausb. 62% bez. auf **37**, Sdp. 58–69°C/1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.09-0.31$ (m, 1H, 8-H (*endo*)), 0.60–1.00 (m, 2H, 7-H und 8-H (*exo*)), 1.09–1.40 (m, 2H, 1,6-H), 1.64–1.98 (m, 3H, 5,6-H), 3.86 (s, 2H, OCH_2), 3.87 (s, 2H, OCH_2); die olefinischen Protonen bilden den AB-Teil eines ABX-Systems mit $\delta = 5.20$ (d, $^3J_{\text{AB}} = 11.7$ Hz, 1H, 3-H) und 5.87 (d von d, $^3J_{\text{AB}} = 11.7$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 4.9$ Hz, 1H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.9$ (C-8), 15.0 (C-7), 18.8 (C-1), 23.2 (C-6), 34.9 (C-5), 64.1/64.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 109.8 (C-4), 128.5 (C-2), 131.5 (C-3). – MS (70 eV): $m/e = 166$ (30%, M^+), 151 (35), 138 (22), 125 (55), 112 (100), 99 (79), 93 (32), 91 (36).

Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-4-on (41): Herstellung nach Lit.¹⁹). Ausb. 76–95%, Sdp. 56–60°C/1.2 Torr, Lit.¹⁹-Sdp. 55–57°C/1.2 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.38-0.66$ (m, 1H, 8-H (*endo*)), 0.87–1.22 (m, 1H, 8-H (*exo*)), 1.22–1.87 (m, 3H, 6,7-H), 1.87–2.29 (m, 1H, 1-H), 2.29–2.60 (m, 2H, 5-H); die olefinischen Protonen bilden den AB-Teil eines ABX-Systems mit $\delta = 5.66$ (d, $^3J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz, 1H, 3-H) und 6.62 (d von d, $^3J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 5.5$ Hz, 1H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.8$ (C-8), 16.4 (C-7), 20.3 (C-1), 23.0 (C-6), 41.0 (C-5), 128.9 (C-2), 145.5 (C-3), 203.1 (C-4). – MS (70 eV): $m/e = 122$ (10%, M^+), 94 (29, M – CO^+), 81 (48), 79 (83), 77 (42), 66 (100).

3,6-Cyclooctadien-1-on (42): Herstellung nach Lit.²⁰). Die gewählten Thermolysebedingungen sind: 390°C, 7–10 Torr, N_2 -Strom ca. 2 ml/min. Rohausb. 78–89%; die weitere Reinigung erfolgt zweckmäßig auf der Semicarbazonstufe. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.62-2.89$ (m, 2H, 5-H), 3.16 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 4H, 2,8-H), 5.56–5.73 (m, 4H, 3,4,6,7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.0$ (C-5), 43.0 (C-2,8), 124.3/127.8 (C-3,4,6,7), 208.6 (C-1). – MS (70 eV): $m/e = 122$ (42%, M^+), 91 (21), 81 (25), 79 (62), 77 (45), 68 (100).

3,6-Cyclooctadien-1-on-semicarbazon (43) wird in Analogie zu **12** → **13** und **16** → **17** hergestellt. Ausb. 47%, Schmp. 150°C (Methanol). – IR (KBr): 3470, 3270, 3200, 3020, 1690, 1575, 1450, 1410, 1095, 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.53-2.82$ (m, 2H, 5-H), 2.89–3.16 (m, 4H, 2,8-H), 5.16–6.04 (m, 4H, 3,4,6,7-H und s, breit, 2H, NH_2), 7.75 (s, breit, 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.7$ (C-5), 29.9 (C-8), 37.7 (C-2), 123.7/125.3/127.4/128.7 (C-3,4,6,7), 151.6 (CO), 157.8 (CN). – MS (70 eV): $m/e = 179$ (45%, M^+), 151 (100), 138 (50), 125 (56), 120 (91), 119 (45), 118 (77), 108 (69), 105 (80), 104 (51), 91 (83).



4,7-Dihydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (44): Das Semicarbazon **43** wird analog zu **13** → **14** und **17** → **18** in **44** übergeführt. Durch Sublimation bei 0.2 Torr und 60°C kann ein besonders reines Produkt erhalten werden. Ausb. 65%, Schmp. 49°C. – IR (reine Phase): 3025, 2940, 1305, 950, 860, 690, 665, 610 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.69$ (s, $^3J \approx 6.7$ Hz, 2H, 7-H), 3.91 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H, 4-H), 5.49–6.17 (m, 3H, 5,6,8-H), 6.74 (d, $^3J = 10.6$ Hz, 1H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.5/27.4$ (C-4,7), 121.0 (C-9), 124.7/127.0 (C-5,6), 132.1 (C-8), 155.2

(C-9a), 157.4 (C-3a). – MS (70 eV): $m/e = 212$ (<1%, M^+ , Selenmuster), 183 (36, $M - N_2 - H^+$, Selenmuster), 104 (31, $M - N_2 - Se^{1+}$), 103 (100, $M - N_2 - Se - H^+$).

$C_8H_8N_2Se$ (211.1) Ber. C 45.51 H 3.82 N 13.27 Gef. C 45.42 H 3.85 N 12.81

Thermolyse von 44 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (19): 170 mg (0.81 mmol) **44** und 1.55 g (4.0 mmol) **19** werden in 25 ml Xylol gelöst und in ein 180°C heißes Bad getaucht. Nach 2 h Rühren bei dieser Temp. entfernt man das Solvens am Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Aluminiumoxidsäule (3.5 × 70 cm, Aktivitätsstufe I) mit Petrolether 60–90°C/Toluol (7:3). Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

5,8-Dihydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (46): Ausb. 238 mg (64%), Schmp. 217°C. – IR (KBr): 3020, 1600, 1495, 1440, 1070, 745, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.75$ (d von d, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, 2H, 8-H), 3.14 (d, $^3J = 3.5$ Hz, 2H, 5-H), 5.36–5.73 (m, 3H, 6,7,9-H), 6.59 (d, $^3J = 10.0$ Hz, 1H, 10-H), 6.78–7.09 (m, 20H, arom. H). – MS (70 eV): $m/e = 460$ (33%, M^+), 432 (100, $M - C_2H_4^{1+}$).

Thermolyse von 44 auf Kupferpulver: Analog zur Thermolyse von **15** werden 200 mg (0.95 mmol) Selenadiazol **44** umgesetzt. In der Kühlfalle werden 18 mg (18%) eines Gemisches aus 22% Benzocyclobuten (**22**) und 78% Styrol (**47**) aufgefangen. Ein Kontrollexperiment zeigt, daß unter diesen Bedingungen keine Isomerisierung **22** → **47** möglich ist.

- 1) S. Moon und C. R. Ganz, J. Org. Chem. **35**, 1241 (1970).
- 2) S. Moon und C. R. Ganz, J. Org. Chem. **34**, 465 (1969).
- 3) Vgl. dazu aber N. Heap, G. E. Green und G. H. Whitlam, J. Chem. Soc. (C) **1969**, 160.
- 4) H. Meier, S. Schniepp und W. Combrink, Chem.-Ztg. **99**, 461 (1975).
- 5) Die Verteilung wurde durch 1H -NMR-Spektroskopie des Rohprodukts bestimmt⁶⁾.
- 6) Vgl. aber J. K. Crandall und Luan-Ho Chang, J. Org. Chem. **32**, 532 (1967).
- 7) A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones und A. J. Lemm, J. Chem. Soc. **1953**, 2548.
- 8) Vgl. J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins und J. P. Arrington, J. Org. Chem. **33**, 423 (1968).
- 9) M. Apparau und M. Barrelle, Tetrahedron **34**, 1541 (1978).
- 10) Vgl. O. Zimmer und H. Meier, Chem. Ber. **114**, 2938 (1981).
- 11) Zuordnung durch heteronukleare Doppelresonanz abgesichert.
- 12) H. Meier, N. Hanold und H. Kolshorn, Angew. Chem. **94**, 67 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 66 (1982).
- 13) R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche und H. Seidl, Angew. Chem. **77**, 353 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 368 (1965).
- 14) A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp und E. R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4867 (1952).
- 15) H. Kolshorn und H. Meier, Chem. Ber. **118**, 176 (1985).
- 16) G. I. Fray, J. Chem. Soc. **1963**, 4284.
- 17) P. G. Gassman, J. Seter und F. J. Williams, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1673 (1971).
- 18) A. C. Cope, S. Moon und C. H. Park, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4843 (1962).
- 19) L. A. Paquette, G. V. Meehan, R. P. Henzel und R. F. Eizember, J. Org. Chem. **38**, 3250 (1973).
- 20) L. A. Paquette, R. P. Henzel und R. F. Eizember, J. Org. Chem. **38**, 3257 (1973).
- 21) Zu den Ergebnissen unter Blitz-Vakuumthermolyse-Bedingungen vgl. N. Hanold, T. Molz und H. Meier, Angew. Chem. **94**, 921 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 917 (1982).
- 22) T. Echter und H. Meier, Chem. Ber. **118**, 182 (1985).
- 23) Vgl. Lit.³⁾, in der ein Alkoholgemisch beschrieben wird.
- 24) K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. **1946**, 39.
- 25) In Lit.⁶⁾ wird ein Gemisch von **8** und **3** mit mehr als 90% **8** beschrieben. **5** wurde nicht gefunden.
- 26) Zur Identifizierung vgl. P. Thibaut, L. Christiaens und M. Renson, C. R. Acad. Sci., Ser. C **1975**, 937.
- 27) Herstellung nach Modifizierung einer Vorschrift von Lit.¹⁶⁾.
- 28) Der Prozentwert bezieht sich stets auf den höchsten Peak eines Isotopenmusters.
- 29) Herstellung durch Modifizierung eines Verfahrens von Lit.¹⁷⁾.
- 30) Herstellung durch Modifizierung einer Vorschrift von Lit.¹⁸⁾.

[428/83]