

Darstellung, Struktur und Eigenschaften von 1,6-Cyclododecadiin. Vergleich mit 1,5-Cyclooctadiin und 1,7-Cyclododecadiin

Rolf Gleiter*, Michael Karcher, Reiner Jahn und Hermann Irngartinger*

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (W.-Germany)

Eingegangen am 16. Oktober 1987

Ausgehend von Naphthalin bzw. Decalin werden zwei Wege zur Synthese von 1,6-Cyclododecadiin (3) beschrieben. Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß 3 in einer Sesselkonformation im Kristall vorliegt. Die parallel angeordneten Acetylengruppen sind aufgrund transannularer Kontakte von 2.991 Å aus der linearen Anordnung cisoid deformiert (Bindungswinkel 171.7°). Das homologe 1,7-Cyclododecadiin (4) zeigt eine verdrehte Sessel-Sessel-Konformation, in der die beiden Acetylengruppen unter einem Winkel von 24° gekreuzt zueinander angeordnet sind. Die cisoid Deformation der Acetylengruppen (173.8°) ist durch die ungünstige Konformation bedingt. Das Photoelektronen-(PE)-Spektrum von 3 zeigt vier deutlich aufgespaltene π -Banden, während im PE-Spektrum von 4 nur zwei stark überlappende Banden im Bereich niederer Energie gefunden werden. Der Unterschied der PE-Spektren zwischen 3, 4 und 1,5-Cyclooctadiin (2) wird auf konformative Effekte (3–4) bzw. π/σ -Wechselwirkungseffekte (2–3) zurückgeführt.

Ein Vergleich der Orbitalreihenfolge von zwei Acetylenfragmenten, die einmal mit einer C_2 - und einmal mit einer C_3 -Brücke zusammengehalten werden, zeigt große Unterschiede (vgl. Abb. 1). Bei einer C_2 -Brücke wird durch die Through-bond-Wechselwirkung¹⁾ die in der Ebene liegende π_1^+ -Linearkombination destabilisiert, während die π_1^- -Linearkombination nicht beeinflusst wird. Bei einer C_3 -Brücke wird dagegen die π_1^- -Linearkombination destabilisiert, während π_1^+ konstant bleibt. Als erste Modellsysteme zum

Preparation, Structure, and Properties of 1,6-Cyclododecadiyne. — Comparison with 1,5-Cyclooctadiyne and 1,7-Cyclododecadiyne

1,6-Cyclododecadiyne (3) is synthesized starting from naphthalene or decaline, respectively. X-ray investigations reveal a chair conformation for 3 in the crystal. The transannular contacts (2.991 Å) between the parallel arranged acetylene units cause a cisoid bending (bond angle 171.7°). The homologous 1,7-cyclododecadiyne (4) shows a twisted chair-chair like conformation in which both acetylene moieties cross each other by an angle of 24°. The cisoid deformation of the acetylene moieties (173.8°) is due to the unfavourable conformation of 4. The photoelectron (PE) spectrum of 3 shows four clearly split π bands, while in the PE spectrum of 4 only two strongly overlapping bands are found in the low energy region. The difference in the PE spectra between 3, 4 and 1,5-cyclooctadiyne (2) is rationalized as due to conformational effects (3–4) and π/σ interactions (2–3), respectively.

Nachweis des Einflusses der Brückenlänge bei Acetylenen studierten wir die entsprechend überbrückten 1,8-Diethylnaphthaline 1²⁾. Als Methode der Wahl erwies sich die Photoelektronen-(PE)-Spektroskopie. Bedingt durch die Überlagerung der π -Banden des Naphthalinrings und der Acetyleneinheiten konnten die in Abb. 1 gemachten Voraussetzungen nur durch den Vergleich mit Modellrechnungen plausibel gemacht werden.

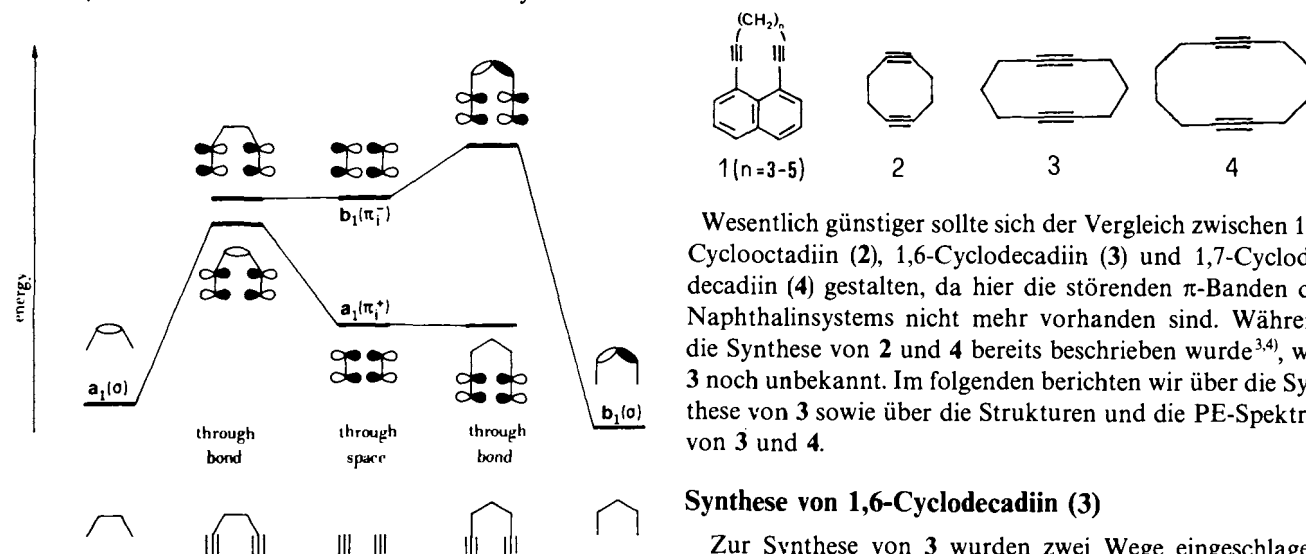


Abb. 1. Korrelation zwischen den besetzten „in plane“- π -Orbitalen zweier Acetyleneinheiten (Mitte), die einmal mit einer C_2H_4 - (links) und einmal mit einer C_3H_6 -Brücke (rechts) cisoid verknüpft sind

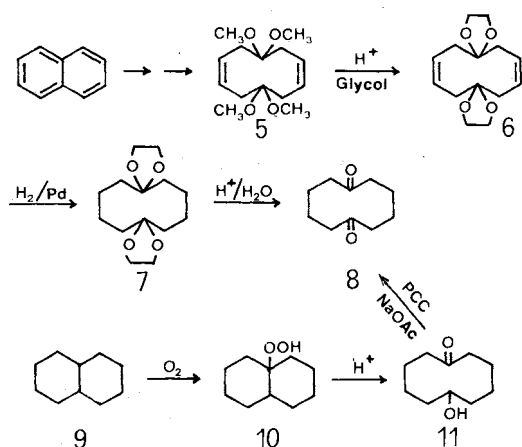
Wesentlich günstiger sollte sich der Vergleich zwischen 1,5-Cyclooctadiin (2), 1,6-Cyclododecadiin (3) und 1,7-Cyclododecadiin (4) gestalten, da hier die störenden π -Banden des Naphthalinsystems nicht mehr vorhanden sind. Während die Synthese von 2 und 4 bereits beschrieben wurde^{3,4)}, war 3 noch unbekannt. Im folgenden berichten wir über die Synthese von 3 sowie über die Strukturen und die PE-Spektren von 3 und 4.

Synthese von 1,6-Cyclododecadiin (3)

Zur Synthese von 3 wurden zwei Wege eingeschlagen. Über einen der beiden berichteten wir in einer Kurzmitteilung⁵⁾. Ausgehend von 4,4,9,9-Tetramethoxy-1,6-cyclododecadien (5), das aus Naphthalin durch Birch-Reduktion, Oxi-

dation und Glycolspaltung zugänglich ist⁶⁾, erhält man das Acetal **6**⁷⁾. Die katalytische Hydrierung von **6** führt zu **7**⁷⁾, aus dem man nach Hydrolyse das Keton **8**⁸⁾ erhält (s. Schema 1).

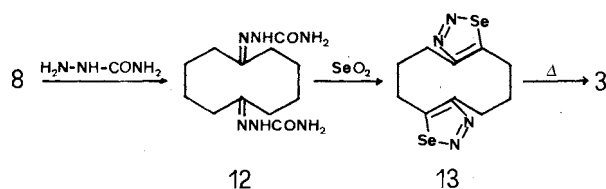
Schema 1



Ein wesentlich geeigneterer Weg zu **8** geht von Decalin (**9**) aus, das durch Oxidation über das Hydroperoxid **10** und Hydroxyketon **11**⁹⁾ sowie anschließende Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat¹⁰⁾ glatt in **8** umgewandelt wird (vgl. Schema 1).

Der Weg von **8** zu **3** ist in Schema 2 beschrieben. Die Reaktion mit Semicarbazidacetat zum Bissemicarbazon **12** verläuft nahezu quantitativ, während die anschließende Oxidation mit SeO_2 ¹¹⁾ mit ca. 36% Ausbeute das Bisselenadiazol **13** ergibt. Die Bildung von **13** ist gegenüber dem anderen denkbaren Regioisomeren aus sterischen Gründen eindeutig bevorzugt¹²⁾. Die Thermolyse von **13** ergibt **3**⁵⁾.

Schema 2



Kristall- und Molekularstruktur von **3** und **4**

Zur Aufklärung der transannularen Wechselwirkungen im Zehn- und Zwölfringsystem von **3** und **4** haben wir Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Das Molekül **3** liegt im Kristall auf einem Symmetriezentrum, zeigt aber nur geringe Abweichungen von der Symmetrie C_{2h} ($2/m$). Es nimmt eine Sesselkonformation ein (Abb. 2); mittlerer Torsionswinkel 65.8° (Tab. 2), wie sie auch für die entsprechenden Heteroanaloge 1,6-Dithia-3,8-cyclodecadiin¹³⁾ und 1,6-Dioxa-3,8-cyclodecadiin¹⁴⁾ gefunden wurde. Die Verbindung **4** liegt im Kristall auf einer allgemeinen Lage mit geringfügigen Abweichungen von der verdrillten Sessel-Sessel-Konformation der Molekülsymmetrie D_2 (222). Die beiden gegenüberliegenden Dreifachbindungen verlaufen in **3** parallel zueinan-

der und sind in **4** unter einem Winkel von 24° gekreuzt zueinander angeordnet (Abb. 2). Der transannulare Abstand $C3 \cdots C4'$ in **3** beträgt $2.991(2) \text{ \AA}$ (Abb. 3). Bedingt durch die transannularen Abstoßeffekte sind die Acetylengruppen cisoid deformiert (Bindungswinkel im Mittel 171.7° ; Abb. 3) und die Bindungswinkel an den sp^3 -hybridisierten C-Atomen aufgeweitet (113.8 bzw. 115.9° ; Abb. 3). Im entsprechenden Zehnringsystem **1** ($n = 3$)¹⁵⁾ mit einer Halbsesselkonformation und im isomeren Zehnringsystem des Diallyls **14**¹⁶⁾ liegen die transannularen Abstände und Abweichungen aus der linearen Anordnung an den C(sp)-Atomen in der gleichen Größenordnung (Tab. 1). In den vergleichbaren Achtringensystemen **2**¹⁷⁾ und **15**¹⁸⁾ jedoch sind die Deformationen aufgrund der deutlich kürzeren Kontakte erheblich stärker (Tab. 1). Obwohl die entsprechenden transannularen Abstände $C1 \cdots C8$ $4.057(2)$, $C2 \cdots C7$ $4.058(2) \text{ \AA}$ im Zwölfring von **4** den van-der-Waals-Abstand (3.4 \AA) überschreiten, sind die Acetylengruppen, wenn auch in etwas geringerem Maße als bei **3**, cisoid deformiert (Bindungswinkel im Mittel 173.8° , Abb. 2). Vergleichbare Abweichungen aus der linearen Anordnung werden auch in den Zwölfringsystemen **16a-c**¹⁹⁾ gefunden. Allerdings liegen dort die transannularen Abstände wegen unterschiedlicher Konformationen unterhalb des van-der-Waals-Abstandes (Tab. 1). Die Ursache für die Deformationen in **4** dürften in den ungünstigen Konformationsbedingungen zu suchen sein.

Die aliphatischen Brücken der beiden Ringsysteme **3** und **4** haben jeweils vier *gauche*- (mittlere Torsionswinkel **3**: 66° ; **4**: 71° ; Tab. 2) und Verbindung **4** noch zusätzlich zwei *trans*-Stellungen (151° ; Tab. 2). Während **3** jedoch fast eine ideale Sesselform einnehmen kann mit einer mittleren Abweichung von nur 6° aus der idealen Anordnung, liegen die entsprechenden Abweichungen der Torsionswinkel von **4** bei 17° (Tab. 2). Auch bei den höherrangigen Ringen dieser Art sind die Ringe mit $4n$ ($n = 3, 4, \dots$) Gliedern bezüglich der Konformation energetisch ungünstiger als die $(4n + 2)$ -Ringe²⁰⁾.

PE-Spektren von **3** und **4**

Die PE-Spektren von **3** und **4** (Abb. 4) unterscheiden sich deutlich im Bereich zwischen 8 und 11 eV. Während **3** vier deutlich getrennte Banden liefert, zeigt **4** eine Bande mit zwei Peaks. Der Vergleich der beiden Spektren mit denen anderer Acetylene, wie **2**³⁾ und verschiedener Alkylacetylene²¹⁾, legt nahe, die Banden im Bereich zwischen 8 und 11 eV vier Ionisierungsvorgängen aus π -MO's zuzuordnen, vorausgesetzt Koopmans' Theorem ($-\epsilon_j = I_{v,j}$)²²⁾ ist auch hier gültig.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse von MO-Berechnungen an **3** und **4** mit den gemessenen Ionisierungsenergien verglichen. Den MO-Rechnungen liegen die experimentell bestimmten Bindungsparameter zugrunde.

Die angewendeten Rechenverfahren sind die MINDO/3 Methode²³⁾ und die Hartree-Fock-ab-initio-Methode mit einem minimalen (STO3G) und erweiterten (4-31G) Basisatz²⁴⁾. Alle drei Verfahren sagen für **3** voraus, daß das höchste besetzte und das vierte besetzte MO „in plane“ π -Or-

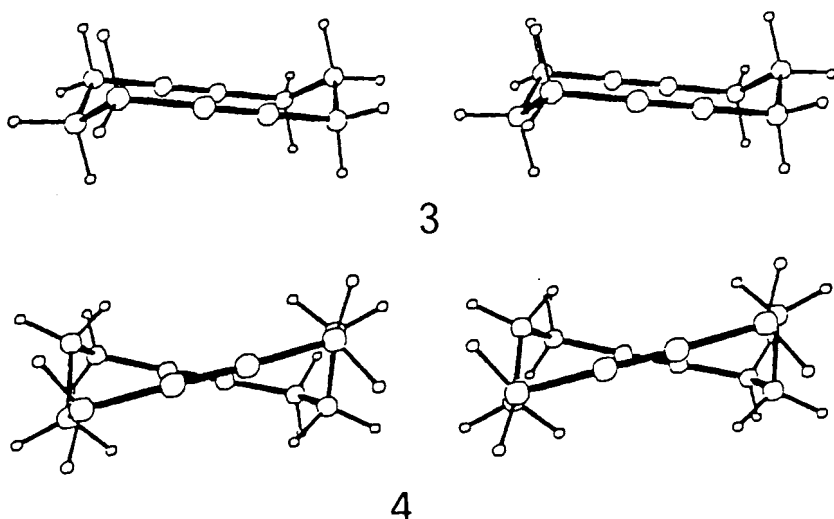
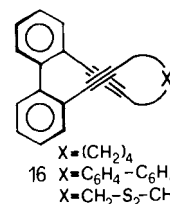
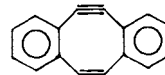
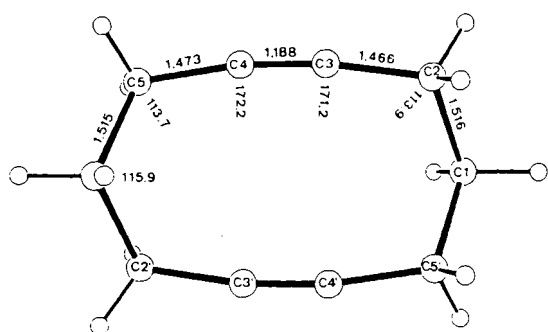


Abb. 2. Stereoskopische Abbildungen von 3 und 4

Tab. 1. Cisoide Deformationen und Überkreuzungswinkel der Acetylguppen und ihre transannularen Abstände; Werte, soweit möglich, gemittelt

	3	1 (n=3) ¹⁵⁾	14 ¹⁶⁾	2 ¹⁷⁾	15 ¹⁸⁾	4	16a ¹⁹⁾	16b ¹⁹⁾	16c ¹⁹⁾
Abweichungen (°) von 180° an den C(sp)-Atomen	8.3	5.9	6.0	20.9	24.2	6.2	8.7	6.2	5.3
transannulare Abstände (Å) C(sp)···C(sp)	2.99	2.86	3.21	2.57	2.61	4.06	3.03	2.85	3.16
Überkreuzungswinkel (°) der Acetylguppen	0	7.3	0	0	0	24	48	53	58



Tab. 2. Torsionswinkel (°) von 3 und 4

3	C2-C1-C5'-C4'	66.7(2)
	C3-C2-C1-C5'	-64.8(2)
	C1-C2-C5-C1'	55.7(2)
4	C2-C3-C4-C5	-72.9(2)
	C3-C4-C5-C6	151.9(1)
	C4-C5-C6-C7	-69.6(1)
	C8-C9-C10-C11	-70.6(2)
	C9-C10-C11-C12	150.7(1)
	C1-C12-C11-C10	-70.7(2)
	C4-C3-C12-C11	8.9(1)
	C5-C6-C9-C10	7.4(1)

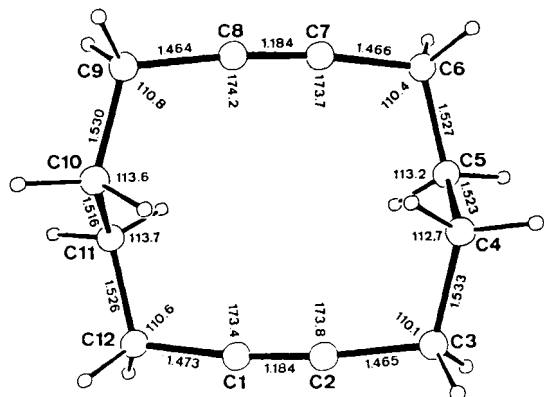


Abb. 3. Ringprojektion von 3 und 4 mit Atomnumerierung, Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (Grad). Standardabweichungen: 3: 0.002–0.003 Å bzw. 0.1–0.2°; 4: 0.002 Å bzw. 0.1°

bitale π ; (vgl. Abb. 1) sind, die den irreduziblen Representationen A_u und A_g angehören. Für die Orbitale 2 und 3 werden zwei sehr dicht beieinander liegende Energieniveaus vorausgesagt, deren Wellenfunktionen den „out of plane“- π -Linearkombinationen $7b_u$ und $5b_g$ angehören. Die beiden ab-initio-Verfahren sagen voraus, daß die bezüglich der π -Orbitale bindende Linearkombination $5b_g(\pi_o^+)$ oberhalb der antibindenden Linearkombination $[7b_u(\pi_o^-)]$ liegen

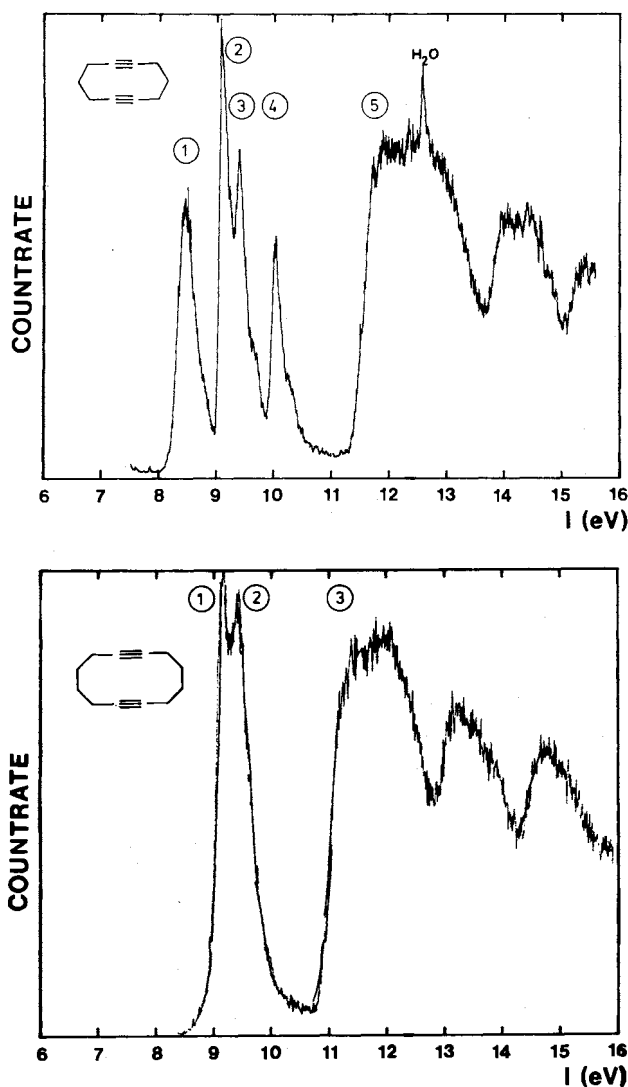
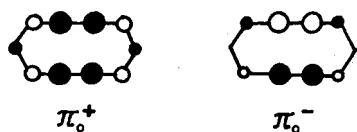


Abb. 4. He(I) PE-Spektrum von 3 und 4

Abb. 5. Schematische Darstellung der "out of plane"- $(\pi_0)\pi$ -Orbitale $5b_g$ und $7b_u$ Tab. 3. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien I_{vj} und den berechneten Orbitalenergien ϵ_j von 3 und 4. Alle Werte in eV

Bande	I_{vj}	Zuordnung	$-\epsilon_j$ (MINDO/3)	$-\epsilon_j$ (STO-3G)	$-\epsilon_j$ (4-31G)
3	1	$6a_u(\pi_i^-)$	9.31	7.27	8.77
	2	$5b_g(\pi_0^+)$	9.62	7.80	9.32
	3	$7b_u(\pi_0^-)$	9.71	7.82	9.36
	4	$8a_g(\pi_i^+)$	10.20	8.59	10.30
	5	$7a_g(\sigma)$	10.81	11.62	12.57
4	1	$9a(\pi_i^+)$	9.18	8.18	
		$7b_1(\pi_i^-)$	9.66	8.32	
	2	$8b_2(\pi_0^+)$	9.68	8.35	
	$8b_3(\pi_0^-)$	9.77	8.41		

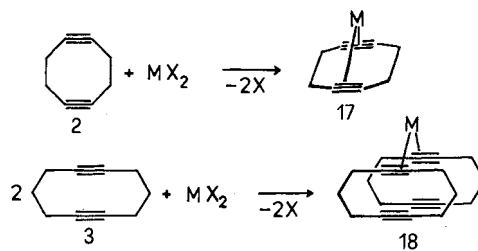
sollte. In Abb. 5 sind beide Wellenfunktionen schematisch dargestellt. Der Grund für diese unerwartete Reihenfolge ist die stärkere (antibindende) Wechselwirkung zwischen den σ -Orbitalen der CH_2 -Gruppen und den π -Orbitalen (Hyperkonjugation) in $5b_g$, verglichen mit $7b_u$.

Für 4 werden vier sehr dicht beieinander liegende π -Niveaus vorausgesagt (vgl. Tab. 3). Die Ursache für die geringen Energieunterschiede der vier π -MO's im Falle von 4 ist eine etwa gleich große π/σ -Wechselwirkung bei π_0 und π_i sowohl in der verdrehten Sessel-Sessel- als auch in der Sessel- und Wannenkongformation, d. h. bei 4 überwiegen hyperkonjugative Effekte.

Vergleich zwischen den PE-Spektren von 2 und 3

Die vorausgegangene Diskussion ergab, daß nur 2 und 3 geeignet sein sollten, die in Abb. 1 gemachten Voraussagen zu überprüfen. In Abb. 6 sind die ersten vier Banden beider Spektren miteinander verglichen. Die beiden Banden, die einer Ionisation aus π_i^+ und π_i^- entsprechen, liegen im Falle von 2 sehr nahe beieinander (Unterschied 0.45 eV), während sie bei 3 1.5 eV auseinander liegen.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen 2 und 3 besteht in der Symmetrie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO). Im Falle von 2 handelt es sich um das antisymmetrische π_0 -Orbital, während bei 3 das antisymmetrische π_i -Orbital das HOMO sein sollte. Dieser Unterschied könnte sich beim Angriff eines zweizähligen Elektrophilen dadurch bemerkbar machen, daß im Falle von 2 ein 1:1-Komplex vom Typ 17 entsteht, während bei 3 ein 2:1-Komplex bevorzugt wird. Erste Versuche mit dem 14e-Fragment $CpCo$ als zweizähligen Liganden sprechen für diese Hypothese²⁵.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen für finanzielle Unterstützung sowie Frau U. Huber-Patz für die Strukturberechnungen und Herrn A. Flatow für die Aufnahme der PE-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Röntgenstrukturuntersuchungen erfolgten auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit $Mo-K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator und ω -2 θ -Abtastung im Bereich bis $\sin \Theta/\lambda = 0.66 \text{ \AA}^{-1}$. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes (35°C) wurde 4 bei tieferer Temperatur (-45°C) vermessen. Die kristallographischen Daten von 4 stimmen mit den Raumtemperaturwerten²⁰ überein. Die Strukturen haben wir mit direkten Methoden gelöst. Alle Rechnungen wurden auf einem PDP-11/44-Rechner mit dem SDP-Programmsystem²⁶ durchgeführt. Die kristallographischen Daten und

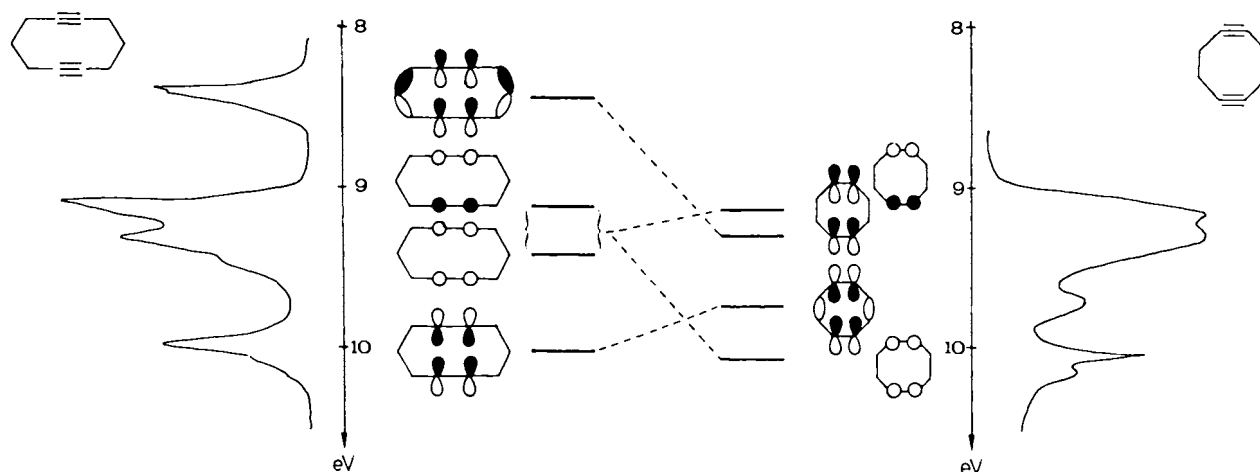


Abb. 6. Vergleich der ersten PE-Banden von 3 und 4

Tab. 4. Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von 3 und 4

	3	4
Chemische Formel	C ₁₀ H ₁₂	C ₁₂ H ₁₆
Meßtemperatur	20°C	-45°C
Kristallgröße [mm ³]	0.4 × 0.4 × 0.25	0.5 × 0.5 × 0.4
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	quadratische Prismen	Nadeln
Lösungsmittel	Ethanol	Petrolether
a [Å]	7.940(2)	12.475(3)
b [Å]	8.118(2)	9.243(3)
c [Å]	12.720(3)	9.102(4)
β [°]	—	108.29(2)
D _{ber} [Mg/m ³]	1.07	1.07
Raumgruppe	Pbca	P2 ₁ /c
Z	4	4
R-Wert	0.047	0.041
Unabhängige Reflexe	988	2394
Beobachtete Reflexe	552	1542
(Kriterium)	I > 3σ(I)	I > 2.5σ(I)
Variable	70	173
Max. Restelektronendichte	0.19	0.14

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von 3 und 4 (U_{eq} ist ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors)

3					
Atom	x	y	z	U _{eq} × 10 ⁴ [Å ²]	
C1	0.1395(2)	-0.2010(2)	0.1296(1)	689(10)	
C2	-0.0015(3)	-0.1025(3)	0.1792(1)	766(11)	
C3	-0.0484(2)	0.0456(2)	0.1200(1)	575(9)	
C4	-0.0765(2)	0.1555(2)	0.0609(1)	560(8)	
C5	-0.1012(3)	0.2772(2)	-0.0235(1)	665(10)	

4					
Atom	x	y	z	U _{eq} × 10 ⁴ [Å ²]	
C1	0.6179(1)	0.2730(1)	-0.1971(2)	487(6)	
C2	0.6711(1)	0.1722(1)	-0.1333(1)	463(6)	
C3	0.7442(1)	0.0586(1)	-0.0424(1)	484(6)	
C4	0.8388(1)	0.1262(1)	0.0906(1)	420(5)	
C5	0.9280(1)	0.2012(1)	0.0356(1)	421(5)	
C6	0.9869(1)	0.3255(1)	0.1407(1)	422(5)	
C7	0.9088(1)	0.4467(1)	0.1282(1)	400(5)	
C8	0.8391(1)	0.5383(1)	0.1060(1)	430(5)	
C9	0.7447(1)	0.6404(1)	0.0700(2)	552(6)	
C10	0.6359(1)	0.5688(1)	-0.0311(2)	540(6)	
C11	0.6352(1)	0.5388(1)	-0.1950(2)	507(6)	
C12	0.5637(1)	0.4081(2)	-0.2691(2)	585(7)	

getrocknet. Durch mehrmaliges Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Ether kann ein weiterer Anteil an **8** gewonnen werden. Ausb. 0.99 g (59%) farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 99°C (Lit.²⁴ 100°C).

8 aus **11**: Zu einer Suspension von 64.6 g (0.30 mol) Pyridiniumchlorochromat⁹⁾ und 4.9 g (0.06 mol) wasserfreiem NaOAc in 250 ml CH₂Cl₂ wird in einem Zuge eine Lösung von 34.1 g (0.20 mol) **11** in 200 ml CH₂Cl₂ gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. werden 400 ml absol. Ether zugegeben. Die Lösung wird über Kieselgel (0.063–0.200, Laufmittel Ether) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 32 g (95%) **8**, Schmp. 95–98°C.

1,6-Cyclodecandion-bis(semicarbazon) (**12**): 63 g (0.57 mol) Semicarbazidhydrochlorid und 53.3 g (0.65 mol) wasserfreies NaOAc werden in 800 ml absol. Ethanol kurz aufgekocht. Die Lösung wird heiß filtriert und der Niederschlag mehrmals mit kleinen Portionen heißem Ethanol nachgewaschen. Die erhaltene Lösung wird in eine gesättigte ethanolische Lösung von 32 g (0.19 mol) Diketon gegossen. Der weiße Niederschlag wird nach 2 Tagen abgesaugt, mit Ethanol ausgekocht und heiß filtriert. Ausb. 50.5 g (94%) **12**, Schmp. 225–226°C (Zers.). — IR (KBr): 3456 cm⁻¹, 3194 (NH, NH₂), 1680 (CO), 1584 (Amid II).

C₁₂H₂₂N₆O₂ (282.3) Ber. C 51.05 H 7.85 N 29.76
Gef. C 51.15 H 8.10 N 29.68

die Parameter zur Verfeinerung stehen in Tab. 4, die Atomkoordinaten von 3 und 4 und die gemittelten anisotropen thermischen Parameter (U_{eq}) in Tab. 5²⁷.

PE-Spektren: PS 18, Perkin Elmer, Eichung mit Ar und Xe. — Schmelzpunkte: Nach Dr. Tottoli Fa. Büchi, unkorrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Brucker WH-300 (300 MHz), in CDCl₃. — ¹³C-NMR-Spektren: Brucker WH-300 (75.16 MHz) in CDCl₃. — IR-Spektren: KBr, Perkin-Elmer 580 A, Perkin-Elmer 710 B bzw. Beckman 4200. — Massenspektren: ZAB (Vacuum Generators) bzw. Finnigan 3200 GC/MS. — UV/VIS-Spektren: Varian Cary 17 D. — Analysen: Mikroanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg.

1,6-Cyclodecandion (**8**) aus **7**: Unter Erwärmen werden 2.56 g (10 mmol) Acetal **7**⁶⁾ in wäßrigem Aceton (188 ml absol. Aceton, 12 ml H₂O) gelöst. In der Siedehitze werden 1.5 g (6.0 mmol) Pyridinium-tosylat zugefügt, und 3 h wird unter Rückfluß erhitzt. Der weiße Niederschlag, der sich nach Entfernen des Acetons bildet, wird abgesaugt, mit H₂O gewaschen und über Phosphorpentoxid

4,5,6,10,11,12-Hexahydrocyclodeca[1,2-d:6,7-d']bis[1,2,3]selenadiazol (**13**): Zu einer Suspension von 35 g (0.124 mol) **12** in 1.5 l Dioxan werden langsam unter Rühren 44 g (0.397 mol) frisch sublimiertes SeO₂ in 110 ml Wasser getropft. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wird das ausgefallene Se abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wird mit CHCl₃ aufgenommen, die Lösung mit H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (0.04–0.063, Laufmittel CHCl₃) gereinigt. Ausb. 15.5 g (36%) elfenbeinfarbene Nadeln aus Ethanol, Schmp. 175–176°C (Zers.). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 230 nm (4.09), 290 (3.31). – ¹H-NMR (CDCl₃, 233 K): δ = 3.2–3.27 (m, 2H), 2.64–2.77 (m, 2H), 2.41–2.51 (m, 2H); 2.25–2.34 (m, 2H), 2.03–2.15 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 160.67 (s, C–N), 158.78 (s, C–Se), 32.66 (t, C-4,10), 25.05 (t, C-6,12), 24.04 (t, C-5,11). – MS-EI (70 eV): m/z (%) = 320 (12, M – N₂), 292 (12, M – N₄) [213 (1.93), 212 (2.36), 211 (9.95), 210 (1.90), 209 (5.45), 208 (2.43), 207 (2.39), 205 (39)] (M – N₄SeH). – MS-CI (70 eV, NH₃): m/z (%) = [367 (1.5), 366 (60), 365 (15), 364 (60), 363 (3.0), 362 (3.6)] (M + 18), [352 (4.5), 351 (29.9), 350 (13.4), 349 (100), 348 (16.4), 347 (42.5), 346 (35.8), 345 (56.7), 344 (16.4), 343 (22.4), 342 (6.0), 341 (4.5)] (M + 1).

C₁₀H₁₂N₄Se₂ (346.1) Ber. C 34.70 H 3.49 N 16.19
Gef. C 34.98 H 3.48 N 16.29

1,6-Cyclodecadiin (**3**): Zur Pyrolyse wird **13** mit Elektrolytkupfer vermischt. Dazu werden 13.5 g (39 mmol) Selenadiazol in 900 ml CHCl₃ gelöst, die Lösung wird mit 80 g Elektrolytkupfer versetzt und das Lösungsmittel langsam im Rotationsverdampfer entfernt. Ein Glaskolben mit der erhaltenen Mischung wird im Ölpumpenvak. in ein auf 180°C erhitztes Ölbad getaucht. Während 30 min wird die Heizbadtemp. auf 210°C erhöht. Das Produkt kondensiert in der Kühlfalle (fl. N₂). Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel (0.04–0.063, Laufmittel CCl₄). Ausb. 2.7 g (52%) farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 81°C. – IR (KBr): 2282, 2224 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28–2.33 (m, 8H, 3,5,8,10-H), 1.67–1.74 (m, 4H, 4,9-H). – ¹³C-NMR: (CDCl₃): δ = 82.99 (s, C-1,2,6,7), 25.17 (t, C-4,9), 19.60 (t, C-3,5,8,10). – MS (70 eV): m/z (%) = 132.0923 (46.2, M⁺).

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.60 H 9.25

CAS-Registry-Nummern

2: 49852-40-6 / 3: 83013-95-0 / 4: 4641-85-4 / 7: 23630-52-6 /
8: 38734-05-3 / 11: 15957-40-1 / 12: 98442-37-6 / 13: 98442-38-7

- ¹⁾ R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1499; R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 1; R. Gleiter, *Angew. Chem.* **86** (1974) 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 696; M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 245.
- ²⁾ R. Gleiter, W. Schäfer, A. Flatow, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 372.
- ³⁾ G. Bieri, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 1265.
- ⁴⁾ D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 2518; H. Bader, L. C. Cross, I. Heilbron, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1949**, 619.
- ⁵⁾ R. Gleiter, M. Karcher, W. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1635.
- ⁶⁾ W. Hüchel, H. Schlee, *Chem. Ber.* **88** (1955) 346; C. A. Grob, P. W. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 1546.
- ⁷⁾ T. Alvik, G. Borgen, J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 1805.
- ⁸⁾ R. Sterzycki, *Synthesis* **1979**, 724.
- ⁹⁾ W. J. Mijs, K. S. de Vries, J. G. Westra, *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas* **87** (1968) 580.
- ¹⁰⁾ E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- ¹¹⁾ I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5105; *Angew. Chem.* **82** (1970) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 464; H. Petersen, H. Meier, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2383.
- ¹²⁾ J. Dale, C. Moussebois, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 264; J. Dale, T. Ekeland, J. Schaug, *Chem. Commun.* **1968**, 1477.
- ¹³⁾ G. Eglinton, I. A. Lardy, R. A. Raphael, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1154.
- ¹⁴⁾ F. Sondheimer, Y. Gaoni, J. Bregman, *Tetrahedron Lett.* **1960**, Nr. 26, 25.
- ¹⁵⁾ H. Irngartinger, A. E. Jungk, *Chem. Ber.* **110** (1977) 749.
- ¹⁶⁾ H. Irngartinger, H. U. Jäger, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3595.
- ¹⁷⁾ C. Römmling, zitiert in E. Kloster-Jensen und J. Wirz, *Angew. Chem.* **85** (1973) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 671.
- ¹⁸⁾ R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 658.
- ¹⁹⁾ H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **110** (1977) 744, und frühere Arbeiten.
- ²⁰⁾ J. Dale, A. J. Hubert, G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* **1963** 73.
- ²¹⁾ P. Cartier, J. Dubois, P. Masclet, G. Mouvier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7** (1975) 55.
- ²²⁾ T. Koopmans, *Physica (Utrecht)* **1** (1934) 104.
- ²³⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1255; P. Bischof, *ibid.* **98** (1976) 6844.
- ²⁴⁾ W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 5255; W. J. Hehre, W. A. Lathan, *ibid.* **56**, 5255 (1972).
- ²⁵⁾ R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 195.
- ²⁶⁾ B. A. Frenz, Ass., Inc. College Station, Texas, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland (1982).
- ²⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52744, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[285/87]