

# Herstellung von 1,5-Cyclooctadiin und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen aus 1,5-Cyclooctadien

Heiner Detert, Bernd Rose, Winfried Mayer und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J.-Becherweg 18–22, D-55099 Mainz, Germany

Eingegangen am 31. Januar 1994

**Key Words:** Cycloalkynes / Dehydrohalogenation / Cycloaddition

## Preparation of 1,5-Cyclooctadiyne and 1,3,5,7-Cyclooctatetraene from 1,5-Cyclooctadiene

Bromination of 1,5-cyclooctadiene (**1**) and stepwise dehydrobromination first with KO<sup>t</sup>Bu and then with KO<sup>t</sup>Bu/18-crown-6 yields 1,5-cyclooctadiyne (**5**). A prolonged interaction of the base causes a complete transformation to cyclooctatetraene (**6**). Diyne **5** and even more the intermediate

enyne **4** are highly reactive dienophiles. The cycloadducts **10–14** formed with 1,3-cyclohexadiene, carbon disulfide, and tetraphenylcyclopentadienone were isolated and characterized. Treatment of **5** with titanium tetrachloride induces a vigorous polymerization.

Vor rund 20 Jahren veröffentlichten Kloster-Jensen und Wirz<sup>[1,2]</sup> die Synthese von 1,5-Cyclooctadiin (**5**). 1,4-Dibrom-2-butan wird zu Butatrien dehydrobromiert und letzteres thermisch dimerisiert. **5** stellt ein reaktives Bisdienophil dar, das für repetitive Cycloadditionen von großem Interesse ist. Die Anwendung von **5** wird jedoch durch die unbefriedigende Ausbeute von 1.3% für die beiden Syntheseschritte<sup>[2]</sup> stark eingeschränkt. Aus 10.0g 1,4-Dibrom-2-butan sind nur 32 mg **5** zugänglich. Da 1,5-Cyclooctadien (**1**) eine preiswerte Ausgangsverbindung ist, haben wir die Umwandlungsmöglichkeiten **1** → **5** untersucht. Die Reaktionssequenz von Bromaddition und Kronenether-katalysierter basischer Dehydrobromierung hat sich für die Herstellung von Alkinen aus Alkenen vielfach bewährt. Wie unsere Erfahrungen<sup>[3]</sup> an Zwölfringen zeigten, ist es entscheidend, daß die Zwischenstufe des Enbromids (*E*)-Konfiguration aufweist. In der Reihe der 8- und 9-Ringe sollte dieses Kriterium stets gut erfüllt sein. Tatsächlich eignet sich die Methode z. B. für die Herstellung von Cyclooctin<sup>[4]</sup> und Bicyclo[6.1.0]noninen<sup>[5,6]</sup>.

Die Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien (**1**) mit Brom in Dichlormethan liefert mit 94% Ausbeute ein 1:1-Gemisch der stereoisomeren 1,2,5,6-Tetrabromcyclooctane **2a,b**. Mit Kalium-*tert*-butylat in THF läßt sich eine doppelte Dehydrobromierung zu **3a,b** erreichen (Ausb. 27%). In Gegenwart von 18-Krone-6 in Pentan schreitet die Dehydrobromierung über das Enbromid **4** zu dem Zielmolekül 1,5-Cyclooctadiin (**5**) fort. Da **5** eine basekatalysierte Umlagerung zu Cyclooctatetraen (**6**) erleidet, muß die doppelte Dehydrobromierung von **3a,b** sorgfältig optimiert werden. Typisch ist ein Produktverhältnis **4**:**5**:**6** = 52:27:21. Die Gesamtausbeute beträgt dabei 75–80% und demgemäß die Absolut-Ausbeute an **5** 20%. Bei verlängerter Reaktionsdauer nimmt zwar der Anteil an **4** weiter ab, der Anteil an **6** jedoch stark zu; **5** kann unter basischen Bedingungen

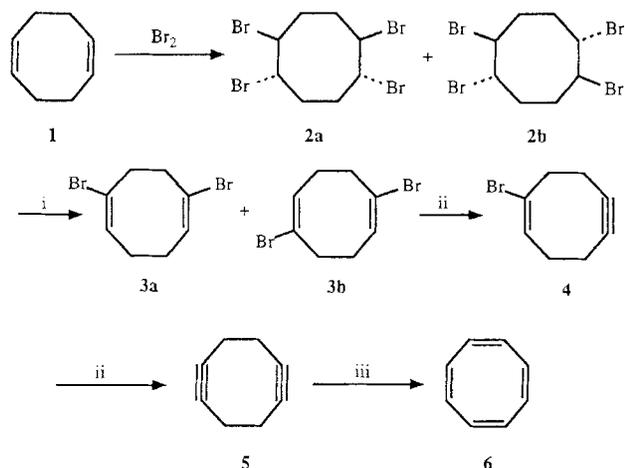
quantitativ in **6** umgewandelt werden. Wilke et al.<sup>[7]</sup> haben eine präparative Methode entwickelt, um **6** aus dem „Abfallprodukt“ **1** herzustellen; auf diese Weise wird die kostspielige Tetramerisierung von Acetylen vermieden. **1** wird dabei mit Basen wie Phenylnatrium in das aromatische Dianion C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>2-</sup> übergeführt, dessen Oxidation mit Sauerstoff 78.5% **6** ergibt. Die Sequenz **1** → **2** → **6** stellt dazu eine Alternative dar. Der Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von **5** besteht in einer Steigerung der Ausbeute um den Faktor 4; infolge der Baselabilität von **5** lassen sich aus 10.0g **1** jedoch auch nur 0.5g **5** gewinnen.

Alternativ kann die Herstellung von **3a,b** durch selektive Monobromierung **1** → **7** mit dem Dioxan-Brom-Komplex (Ausb. 63%), Dehydrobromierung **7** → **8** (Ausb. 71%), erneute selektive Monobromierung **8** → **9** (Ausb. 74%) und erneute Dehydrobromierung **9** → **3a,b** (Ausb. 36%) erfolgen.

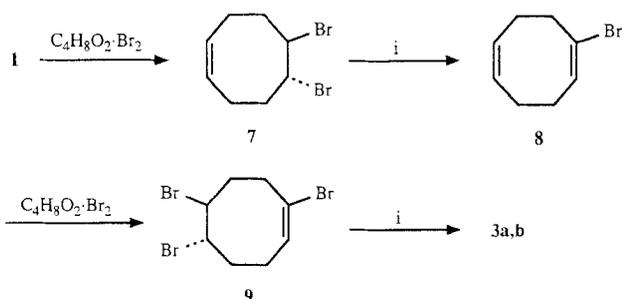
Die geometrische Ringspannung ist bei dem Enin **4** sehr viel höher als bei Cyclooctin<sup>[8]</sup>. Infolge der relativ kleinen Kraftkonstante für die Winkeldeformation an der Dreifachbindung „schlucken“ die Bindungswinkel an den acetylenischen Kohlenstoffatomen von gespannten Cycloalkinen einen Hauptanteil der Spannung. Beim Diin **5** liegen im Unterschied zum Enin **4** vier solcher Bindungswinkel vor. Die <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung der acetylenischen C-Atome erwies sich als empfindliche Sonde für die Winkeldeformation<sup>[8]</sup>. Somit ist verständlich, daß der spannungsbedingte Tieffeldshift bei **4** größer ist als bei **5** ( $\delta = 100.2$  bzw.  $99.5$  gegenüber  $95.4$ ).

Mit der Spannung und Deformation der Dreifachbindungen geht die Reaktivität oft Hand in Hand, obwohl man grundsätzlich zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität unterscheiden muß<sup>[9]</sup>. Diin **5** erweist sich bei Raumtemperatur als stabil gegenüber Furan, 1,3-Cyclohexadien, 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin und Kohlenstoffdisul-

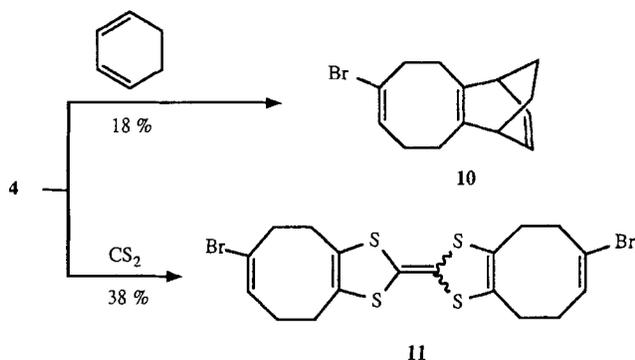
Schema 1



i:  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ , THF,  $-78$  bis  $-65$  °C  
 ii:  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ , 18-Krone-6, Pentan,  $36$  °C  
 iii: Wie ii oder  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ , DMSO



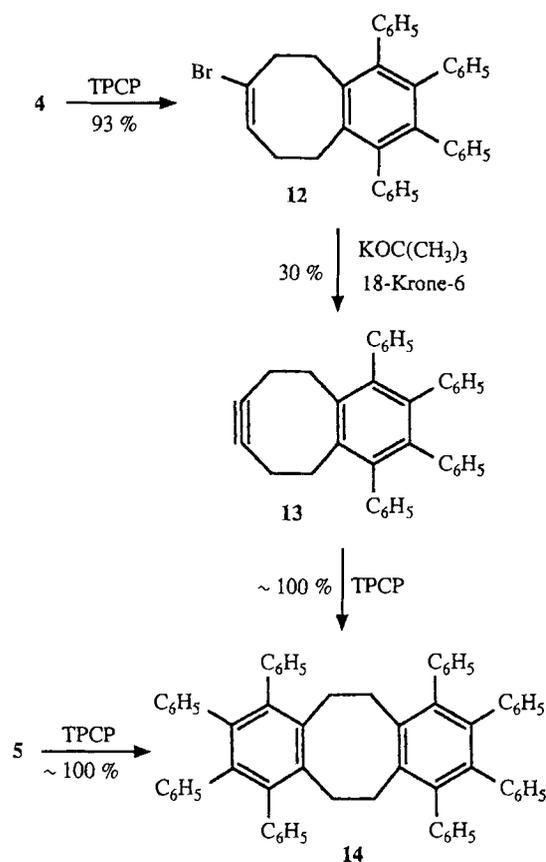
Schema 2



fid<sup>[10]</sup>; das Enin **4** reagiert mit diesen Komponenten dagegen bei  $20^\circ\text{C}$ . Beide Cycloalkine setzen sich spontan mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP), Diphenylisobenzofuran, Hexachlorcyclopentadien, Phenylazid und Diphenyldiazomethan um. Alle Cycloadditionen finden chemoselektiv an den Dreifachbindungen statt. Schema 2 zeigt die Reaktionsprodukte **10** und **11**, die mit 1,3-Cyclohexadien bzw. mit Kohlenstoffdisulfid erhalten werden.

Wie bereits früher festgestellt wurde<sup>[2]</sup>, lassen sich die Monoaddukte von **5** nicht isolieren, da deren Reaktivität gegenüber Dienen höher ist als die von **5** selbst. Einen Ausweg bietet die nachträgliche Dehydrobromierung der Ad-

Schema 3



dukte von **4**, wie die Herstellung von **13** zeigt. **13** ist ein hoch gespanntes bicyclisches Alkin, das bei  $-78^\circ\text{C}$  gut haltbar ist. Bei Raumtemperatur zersetzen sich die Kristalle innerhalb von Tagen. Die geminalen Protonen an C-5 und C-10 sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $20^\circ\text{C}$  nicht chemisch äquivalent. Die scharfen Signale bei  $\delta = 3.38$  und  $2.91$  gehen auf eine eingefrorene, nicht-ebene  $\text{C}_s$ -Konformation zurück. Die Barriere der Ringinversion steigt offensichtlich in der Reihenfolge 1-Cycloocten-5-in/**4**/**13** erheblich an.

Da **4** in besseren Ausbeuten zugänglich ist als **5**, empfiehlt sich sein Einsatz als Syntheseäquivalent für **5**. Das trifft insbesondere für den Aufbau von Band- und Sternoligomeren zu. Zunächst haben wir die repetitive Cyclotrimerisierung von **5** untersucht, die nach einem „Starburst“-Mechanismus ablaufen sollte. Für die Cyclotrimerisierung von gespanntem Cycloalkinen existiert eine Fülle von Katalysatoren<sup>[9]</sup>. Mit dem extrem reaktiven Titan-tetrachlorid<sup>[11]</sup> entsteht bei Raumtemperatur spontan ein vollkommen unlösliches und unschmelzbares Polymer<sup>[12]</sup>.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. H. D. dankt der *Studienstiftung des deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium.

### Experimenteller Teil

IR: In KBr,  $\text{CDCl}_3$  oder reiner Phase, Beckman Acculab 4. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: In  $\text{CDCl}_3$ , AM 400 der Firma Bruker,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta =$

7.2399 bzw. 76.999 als interner Standard). – MS: 70 eV, CH7A der Firma Varian, MAT 95 Finnigan.

**Bromaddition an 1,5-Cyclooctadien (1):** Die Umsetzung von **1** mit elementarem Brom zu 1,2,5,6-Tetrabromcyclooctan (**2a, b**)<sup>[6,13–15]</sup> und mit Dioxan-Dibromid zu 5,6-Dibrom-1-cycloocten (**7**)<sup>[6,16]</sup> erfolgte nach Literaturangaben. Die beiden Diastereoisomeren **2a** und **2b** (Gesamtausbeute 94%, Verteilung ca. 1:1) lassen sich säulenchromatographisch trennen (Kieselgel, Hexan/Toluol 20:1). Das schneller eluierbare Isomere **2b** schmilzt bei 135°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.75 (m, 4H, 1,2,5,6-H), 2.70 (m, 4H, 3,4,7,8-H), 2.10 (m, 4H, 3,4,7,8-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.3 (C-1,2,5,6), 26.7 (C-3,4,7,8)<sup>[17]</sup>. – Das langsamer eluierbare Isomere **2a** schmilzt bei 138°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.50 (m, 4H, 1,2,5,6-H), 2.50 (m, 4H, 3,4,7,8-H), 2.40 (m, 4H, 3,4,7,8-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 58.2 (C-1,2,5,6), 31.6 (C-3,4,7,8).

**Dehydrobromierung der Tetrabromide 2a, b zu den Dibromiden 3a, b:** 40.0 g (93.5 mmol) **2a, b** werden in 150 ml wasserfreiem THF bei –78°C in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren mit 83 g (740 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 250 ml wasserfreiem THF versetzt. Die Zugabegeschwindigkeit sollte so langsam sein, daß die Innentemperatur nicht über –65°C steigt. Man läßt 2 h bei 0°C rühren und gibt dann 200 ml Petrolether (50–80) und 1000 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird mit Wasser nachgewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Bei 0.01 Torr isoliert man im Temperaturintervall von 78–85°C 6.8 g (27%) eines 1:1-Gemisches der Isomeren **3a** und **3b**, das bei 55°C erstarrt. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2890 cm<sup>-1</sup>, 1640, 1480, 1420, 1225, 1075, 995, 860, 800. – MS, *m/z* (%): 266 (5) [M<sup>+</sup>, Br<sub>2</sub>-Muster], 185 (15), 134 (14), 105 (64), 53 (100). – C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (266.0): ber. C 36.13, H 3.79, Br 60.08; gef. C 35.84, H 3.64, Br 59.81.

**1,6-Dibrom-1,5-cyclooctadien (3a):** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.01 (m, 2H, 2,5-H), 2.90 (s, 4H, 7,8-H), 2.30 (m, 4H, 3,4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.8 (C-2,5), 123.8 (C-1,6), 38.0 (C-7,8), 27.6 (C-3,4).

**1,5-Dibrom-1,5-cyclooctadien (3b):** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.10 (t, 2H, 2,6-H), 2.81 (m, 4H, 4,8-H), 2.40 (m, 4H, 3,7-H)<sup>[18]</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.5 (C-2,6), 124.4 (C-1,5), 38.3 (C-4,8), 27.4 (C-3,7). – Durch fraktionierende Kristallisation aus Petrolether (Sdp. 40–70°C) läßt sich **3b** rein erhalten (Schmp. 70°C).

**Dehydrobromierung der Dibromide 3a, b:** 4.49 g (40.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 480 mg (1.8 mmol) 18-Krone-6 werden in 240 ml Pentan (Merck, reinst), das Spuren von Wasser enthält, zum Sieden erhitzt. Unter kräftigem Rühren tropft man eine Lösung von 2.13 g (8.0 mmol) **3a, b** in 120 ml Pentan hinzu. Die Reaktionsmischung färbt sich violett. Nach 2–3 h wird auf die äquivalente Menge Wasser gegossen, die Wasserphase mit Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Die auf 40 ml eingeeengte Lösung wird mit 2.4 g (14.1 mmol) Silbernitrat in 12 ml Wasser intensiv geschüttelt. Die Wasserphase wird mit 12 ml Pentan gewaschen, mit 12 ml Pentan überschichtet, und die Silberkomplexe von **4, 5** und **6** werden mit Ammoniak zersetzt. Die Pentanphase enthält dann laut <sup>1</sup>H-NMR-Messung die Produkte **4, 5** und **6** im Verhältnis 52:27:21. Die Gesamtausbeute beträgt 900 ± 30 mg (75–80%). Zur Trennung führt man bei –20°C mit Pentan an silanisierendem Kieselgel eine Flashchromatographie durch. Man isoliert zunächst 580 mg (39%) 1-Brom-1-cycloocten-5-in (**4**) und dann 165 mg (20%) 1,5-Cyclooctadiin (**5**). Die Zwischenfraktion mit Cyclooctatetraen (**6**) wird verworfen. Diese Vorschrift läßt sich auf Ansätze bis zum dreifachen Umfang anwenden; bei noch größeren Substanzmengen kann die Flashchromatographie problematisch werden. (Zur Gewinnung von **6** wird **2a, b** unmittelbar unter Phasentransferkatalyse dehydro-

bromiert. Die Ausbeute beträgt dann 47–61% **6**; **5** läßt sich nur in Spuren nachweisen).

**1-Brom-1-cycloocten-5-in (4):** Farbloses, intensiv riechendes Öl, das bei ca. –55°C erstarrt. Im festen Zustand tagelang haltbar. – IR (rein):  $\tilde{\nu}$  = 2915 cm<sup>-1</sup>, 1615, 1440, 1300, 1205, 1170, 1015, 900, 835. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.28 (t, 1H, 2-H), 3.05 (br. s, 2H, 8-H)<sup>[19]</sup>, 2.50 (br. s, 2H, 3-H)<sup>[18]</sup>, 2.32 (br. s, 2H, 7-H), 2.21 (m, 2H, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 132.2 (C-2), 126.6 (C-1), 100.2/99.5 (C-5,6), 41.6 (C-8), 32.7 (C-3), 19.1 (C-4), 17.8 (C-7). – C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br: ber. 183.98877, gef. 183.98866 (MS).

**1,5-Cyclooctadiin (5):** Farblose Kristalle, Schmp. 105°C. Im Tiefkühlschrank ist die Verbindung monatelang haltbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.56 (s, 8H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 95.4 (C-1,2,5,6), 19.7 (C-3,4,7,8). Die Isomerisierung von **5** zu Cyclooctatetraen (**6**) verläuft in basischen Medien wie Kalium-*tert*-butylat/18-Krone-6/Pentan oder KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/DMSO quantitativ.

**Herstellung und Dehydrobromierung des Tribromids 9:** Dibromid **7** wird wie in Lit.<sup>[6]</sup> zu 1-Brom-1,5-cyclooctadien (**8**) dehydrobromiert. Zu 188 g (1.0 mol) **8** in 700 ml Ether wird dann bei 0°C unter Rühren eine Suspension von 250 g (1.0 mol) Dioxan-Dibromid gegeben. Durch Eiskühlung hält man die Temp. unter 5°C. Nach weiterem 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung sukzessive mit Hydrogensulfidlösung, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und destilliert. Bei 0.015 Torr und 88–95°C isoliert man 258 g (74%) 1,5,6-Tribrom-1-cycloocten (**9**). – IR (rein):  $\tilde{\nu}$  = 2930 cm<sup>-1</sup>, 1640, 1455, 1420, 1190, 1055, 860, 835, 725. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.08 (t, 1H, 2-H), 4.63 (m, 2H, 5,6-H), 2.90 (m, 1H, 8-H)<sup>[18]</sup>, 2.70 (m, 3H, 8,3-H), 2.40 (m, 1H, 7-H), 2.20 (m, 3H, 7,4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 130.9 (C-2), 124.6 (C-1), 55.8/55.5 (C-5,6), 35.9/34.6/34.3 (C-4,7,8), 25.8 (C-3). – MS, *m/z* (%): 346 (8) [M<sup>+</sup>, Br<sub>3</sub>-Muster], 187 (36), 105 (100). – C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub> (346.9): ber. C 27.70, H 3.20, Br 69.10; gef. C 28.02, H 3.12, Br 68.90.

Die Dehydrobromierung von **9** zu **3a, b** erfolgt analog zu **2a, b** → **3a, b**. Aus 258 g **9** erhält man 71 g (36%) **3a, b** in einer Verteilung 1:1.

**5-Bromtricyclo[8.2.2.0<sup>2,9</sup>]tetradeca-2(9),5,11-trien (10):** Aus 368 mg (2.0 mmol) **4** und 320 mg (4.0 mmol) 1,3-Cyclohexadien entstehen in 5 ml Chloroform bei Raumtemp. 96 mg (18%) **10**. Die säulenchromatographische Isolierung (Kieselgel/Toluol) ergibt ein blaßgelbes, leicht zersetzliches Öl. – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 1420, 1155, 1010, 840. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.28 (m, 2H, 11,12-H), 5.92 (m, 1H, 6-H), 3.20 (m, 2H, 1,10-H)<sup>[17]</sup>, 2.95 (m, 1H, 4-H), 2.70–2.30 (m, 6H, 3,4,7,8-H), 2.15 (m, 1H, 7-H), 1.20 (m, 4H, 13,14-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 136.5/136.4 (C-2,9), 134.2/134.2 (C-11,12), 130.1 (C-6), 124.9 (C-5), 44.8/44.8 (C-1,10), 38.7 (C-4), 31.3/31.1/28.0/25.4/25.3 (C-3,7,8,13,14). – MS, *m/z* (%): 264 (2) [M<sup>+</sup>, Br-Muster], 185 (87), 157 (77), 129 (55), 104 (100)<sup>[20]</sup>.

**4-Brom-10-(4-brom-9,11-dithiabicyclo[6.3.0]undeca-1(8),4-dien-10-yliden)-9,11-dithiabicyclo[6.3.0]undeca-1(8),4-dien (11):** Aus 368 mg (2.0 mmol) **4** und 7.6 g (0.1 mol) Kohlenstoffdisulfid in 10 ml Chloroform erhält man bei Raumtemp. 1.95 mg (38%) **11** als rosa Niederschlag. Mehrfaches Waschen mit Wasser, Ethanol, Chloroform und Ether hinterläßt analysenreines **11** vom Schmp. 212°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2880 cm<sup>-1</sup>, 1470, 1415, 995, 830, 780. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>): δ = 6.03 (t, 2H, 5-H), 2.88, t, 4H/2.65, t, 4H (2,3-H), 2.58 (t, 4H, 7-H), 2.40 (m, 4H, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): δ = 130.8 (C-5), 128.3/126.7 (C-1,8), 124.7 (C-4), 107.0 (C-10), 38.8 (C-3), 28.3/27.8/27.7 (C-2,6,7)<sup>[21]</sup>. – MS, *m/z* (%): 522 (100) [M<sup>+</sup>, Br<sub>2</sub>-Muster], 442 (11), 390 (27), 308 (15). – C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (522.4): ber. C 41.39, H 3.47, Br 30.59, S 24.55; gef. C 41.51, H 3.50, Br 29.91, S 24.68.

**7-Brom-5,6,9,10-tetrahydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (12):** Eine Lösung von 184 mg (1.0 mmol) **4** in 10 ml Chloroform wird portionsweise mit festem Tetraphenylcyclopentadienon versetzt, bis die violette Farbe erhalten bleibt. Unter Aufschäumen findet bei Raumtemp. eine quantitative Umsetzung statt. Der vom Solvens befreite Rückstand wird über Kieselgel filtriert. Zur Elution nimmt man Petrolether (40–70), dem steigende Mengen Toluol beigemischt werden. 505 mg (93%) farblose Kristalle [aus Methanol/2-Propanol (1:1)] vom Schmp. 198°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1485, 1430, 1070, 1025, 730, 695. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.11 (m, 10H, arom. H), 6.75 (m, 10H, arom. H), 6.00 (t, 1H, 8-H), 2.90, m, 2H/2.85, m, 4H (5,6,10-H), 2.20 (dt, 2H, 9-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 141.3/141.0/140.7/139.4/137.1/136.4 (10 teilweise überlagerte C<sub>q</sub>), 131.1/131.1/130.8/130.6/130.4/127.3/126.3/126.0/125.0 (21 teilweise überlagerte CH), 124.5 (C-7), 39.4 (C-6), 30.0/29.7/15.6 (C-5,9,10). – MS, *m/z* (%): 540 (55) [M<sup>+</sup>•, Br-Muster], 461 (100), 432 (13), 407 (19), 405 (19), 329 (24). – C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>Br (541.5): ber. C 79.85, H 5.40, Br 14.75; gef. C 79.67, H 5.42, Br 15.01.

**7,8-Didehydro-5,6,9,10-tetrahydro-1,2,3,4-tetraphenylbenzocycloocten (13):** 1.08 g (2.0 mmol) **12** werden in 200 ml Hexan mit 120 mg (0.45 mmol) 18-Krone-6 und 555 mg (4.94 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und unter Rühren 2.5 h auf 60°C erwärmt. Danach gießt man auf Eis und extrahiert die Wasserphase mit der äquivalenten Menge Hexan. Unter heftigem Rühren werden 5 ml 2 M wäßrige AgNO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Nach 15 min wird die organische Phase, die nichtumgesetztes **12** enthält, abgetrennt und die Wasserphase mit Hexan nachgewaschen. Zur Zerstörung des Silberkomplexes gibt man Ammoniak hinzu. Die Alkinlösung wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Man isoliert 295 mg (30%) farblose Kristalle von **13**, die sich oberhalb von 160°C zersetzen. (Auf den Umsatz bezogen, beträgt die Ausb. 60%). **13** ist bei Raumtemp. nur mäßig haltbar. Bei –78°C ist eine wochenlange Lagerung möglich. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup>, 2940, 1590, 1485, 1430, 1065, 1000, 790, 760, 730, 685. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.10 (m, 10H, arom. H), 6.75 (m, 10H, arom. H), 3.38, m, 2H/2.91, m, 2H (5,10-H), 2.15 (m, 4H, 6,9-H)<sup>[18]</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 142.1/141.2/140.6/140.0/138.0 (C<sub>q</sub>), 131.0/131.0/130.8/130.1/127.4/127.1/126.3/126.3/126.0/125.0 (CH), 100.6 (C-7,8), 34.6 (C-5,10), 21.5 (C-6,9). – MS, *m/z*: 460 (100) [M<sup>+</sup>•], 432 (82), 419 (20), 383 (48), 117 (36). – C<sub>36</sub>H<sub>28</sub> (460.6): ber. C 93.87, H 6.13; gef. C 93.61, H 6.02.

**5,6,11,12-Tetrahydro-1,2,3,4,7,8,9,10-octaphenyldibenzo[a,e]-cycloocten (14):** Analog zur Umsetzung **4** → **12** kann **14** aus **5** oder **13** hergestellt werden. Die Ausb. ist jeweils quantitativ. **14** ist ein farbloser Feststoff, der bei 421°C schmilzt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich ist. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1485, 1435, 1065, 1020, 740, 695. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.04–6.63 (m, 40H, arom. H), 2.87 (br. s, 8H,

aliph. H)<sup>[17]</sup>. – MS, *m/z* (%): 816 (100) [M<sup>+</sup>•], 719 (16), 408 (33), 407 (44), 382 (63). – C<sub>64</sub>H<sub>48</sub> (817.1): ber. C 94.08, H 5.92; gef. C 93.80, H 5.88.

**Umsetzung von 1,5-Cyclooctadiin (5) mit Titantrichlorid:** Eine Lösung von 104 mg (1.0 mmol) **5** in 5 ml wasserfreiem Hexan wird unter Rühren zu 380 mg (2.0 mmol) TiCl<sub>4</sub> in 5 ml Hexan getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkel, und es fällt ein tief-schwarzer, unlöslicher und unschmelzbarer Niederschlag aus. Die Ausb. beträgt 110 mg (≈100%). Farbe, Masse und unvollständige Verbrennung bei dem Versuch einer Elementaranalyse lassen auf Einschlüsse von Titan schließen. Das C/H-Verhältnis zeigt, daß die CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Brücken nicht dehydriert oder chloriert werden<sup>[12]</sup>.

**Poly(1,5-cyclooctadiin):** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 1675, 1450, 1365, 1225, 1085. – (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>: ber. C:H = 92.26:7.74, gef. C:H = 91.60:8.40 (Rückstand berücksichtigt).

- [1] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 671.  
 [2] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *55*, 162–172.  
 [3] H. Detert, Dissertation, Univ. Mainz, **1991**.  
 [4] E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1–13.  
 [5] C. Antony-Mayer, H. Meier, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2013–2018.  
 [6] W. Mayer, H. Meier, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 509–517.  
 [7] W. Gausung, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 380; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1978**, *17*, 371.  
 [8] H. Meier, *Adv. Strain Org. Chem.* **1991**, *1*, 215–272, und zitierte Literatur.  
 [9] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *109*, 189–233, und zitierte Literatur.  
 [10] Zur Stabilität gegenüber 1,2,4,5-Hexatetraen vgl. I. Böhm, H. Herrmann, H. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 523–537.  
 [11] H. Meier, J. Heiss, H. Suhr, Eu. Müller, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2307–2325.  
 [12] Die Unlöslichkeit der Verbindung hat bisher keinen exakten Strukturbeweis ermöglicht.  
 [13] S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, H. Tezuka, S. Sawada, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 270–273.  
 [14] G. Eglinton, W. McCrae, R. A. Raphael, J. A. Zabkiewicz, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 474–479.  
 [15] H. J. Franz, W. Höbold, R. Höhn, G. Müller-Hagen, R. Müller, W. Pritzkow, H. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **1970**, [2] 312, 622–634.  
 [16] Vgl. G. Cardinale, J. C. Grimmelikhuisen, J. A. M. Laan, J. P. Ward, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1881–1883.  
 [17] Breites Signal weist auf eine langsam werdende Moleküldynamik hin.  
 [18] Zuordnung durch Entkopplungsexperimente.  
 [19] Die Ringinversion ist bei Raumtemperatur bereits langsam im Sinn der NMR-Zeitskala.  
 [20] Auf die Elementaranalyse wurde wegen der bei Raumtemperatur eintretenden Zersetzung verzichtet.  
 [21] Bei der Bildung von **11** könnten (Z/E)-Isomere entstehen. Eine Signalverdopplung ist allerdings weder im <sup>1</sup>H- noch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu erkennen.

[43/94]