

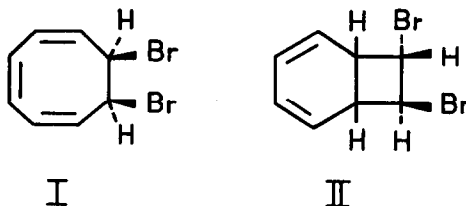
POLYBROMIDE DES CYCLOOCTATETRAENS

Gernot Boche und Rolf Huisgen

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 12 April 1965)

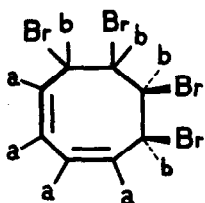
ÜBER das Dibromid hinaus gelangten W. Reppe et al. (1) bei der Bromierung des Cyclooctatetraens zu kristallinen Tetra- und Hexabromiden. Da das letztere weiterer Bromierung widerstand, wurden sämtliche Halogenaddukte als Abkömmlinge des Bicyclo[4.2.0]octans betrachtet.



Die Sicherung des primären Bromierungsprodukts des Cyclooctatetraens als cis-7,8-Dibrom-cycloocta-1,3,5-trien (I) (2) machte es möglich, I und das stabile bicyclische Dibromid II weiterer Bromeinwirkung in Tetrachlorkohlenstoff zu unterwerfen. In den im folgenden aufgeführten Tetra- und Hexabromiden - die Wasserstoffatome finden sich in den Formeln durch Buchstaben ersetzt, die die Bindungsweise symbolisieren - ist die mobile Valenztautomerie des Cycloocta-1,3,5-triens mit

Bicyclo[4.2.0]octadien (3) natürlich aufgehoben. Das Verhältnis vinylischer zu gesättigten Wasserstoffatomen in den NMR-Spektren (60 MHz, TMS als innerer Standard) entsprach der Erwartung. Alle Polybromide gaben korrekte CH-Analysen.

Neben den kristallisierten Bromaddukten isolierten wir flüssige Anteile, deren NMR-Spektren jeweils auf enge strukturelle Beziehungen zu den kristallinen Polybromiden hinwiesen. Es dürfte sich wohl um Gemische von Diastereomeren handeln.



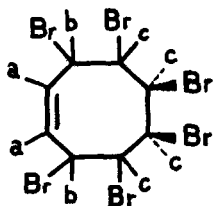
Schmp. 144-145°

Mol.-Gew. ber. 423.8 gef. 427

a 3.9-4.2  $\tau$

b 4.8-5.7  $\tau$  (CDCl<sub>3</sub>)

Das UV-Maximum bei 240 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.81$ ) stimmt weitgehend mit dem des Cycloocta-1.3-diens (4) überein, während dem Cycloocta-1.5-dien eine wesentlich niedrigere Extinktion zukommt.



Schmp. 150-151°

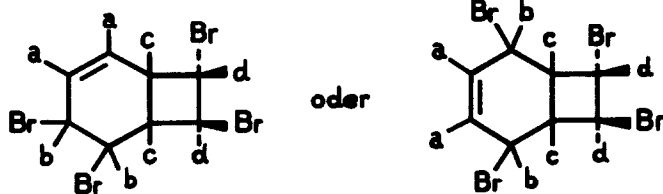
Mol.-Gew. ber. 583.3 gef. 584

a 4.0-4.3  $\tau$

b 4.5-4.8  $\tau$

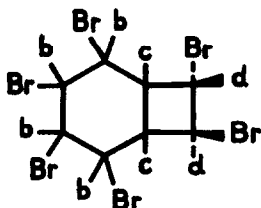
c 5.0-5.7  $\tau$  (CDCl<sub>3</sub>)

Die Stabilität des Hexabromids gegen Brom in siedendem Tetra-chlorkohlenstoff hat vermutlich sterische Gründe.



Schmp. 87-88°; Mol.-Gew. ber. 423.8 gef. 424

a 3.9-4.0  $\tau$  ; b + d 4.7-5.6  $\tau$  ; c 6.1-7.0  $\tau$  (CCl<sub>4</sub>)



Schmp. 97-98°

Mol.-Gew. ber. 583.3 gef. 588

b + d 4.9-5.7  $\tau$

c 6.0-6.8  $\tau$  (CCl<sub>4</sub>)

Mit Versuchen zur weiteren strukturellen Klärung sind wir beschäftigt.

#### LITERATUR

1. W.Reppe, O.Schlichting, K.Klager und T.Toepel, Liebigs Ann.Chem. 560, 1 (1948).
2. R.Huisgen und G.Boche, Tetrahedron Letters 1965, vorstehend.
3. A.C.Cope, A.C.Haven, F.L.Ramp und E.R.Trumbull, J.Amer. chem.Soc. 74, 4867 (1952).
4. E.Merkel, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 63, 373 (1959).