

BILDUNG UND FRAGMENTIERUNG VON CYCLOALKENO-1,2,3-SELENADIAZOLEN

H. MEIER und E. VOIGT

Chemisches Institut der Universität D-74 Tübingen

(Received in Germany 3 August 1971; Received in the UK for publication 2 September 1971)

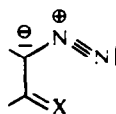
Zusammenfassung—Aus Cycloalkanon-semicarbazonen bilden sich mit SeO_2 Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole. Ihre Thermolyse führt zu Bis-cycloalkeno-1,4-diseleninen und Cycloalkinen, die mit Tetracyclon abgefangen werden können. Eine ausführliche spektroskopische Charakterisierung der 1,2,3-Selenadiazole und der 1,4-Diselenine wird gegeben.

Abstract—Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazoles can be prepared from cycloalkanone-semicarbazones with SeO_2 . Pyrolysis yields bis-cycloalkeno-1,4-diselenines and cycloalkynes, which can be trapped with tetraphenyl-cyclopentadienone. A detailed spectroscopic characterization of the 1,2,3-selenadiazoles and the 1,4-diselenines is given.

IM RAHMEN unserer Untersuchungen¹⁻⁵ über die thermische, photochemische und Elektronenstoss-induzierte Fragmentierung von 5-Ring-Heteroaromaten mit zwei vicinalen Stickstoffatomen berichten wir über die Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole 1.



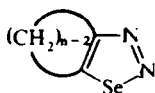
X = S, Se



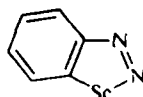
X = O

Während für X = O bis heute kein 1,2,3-Oxadiazol bekannt ist, sondern lediglich die "offenen" α -Diazoketone, liegen die entsprechenden Schwefel- und Selen-Verbindungen ausschliesslich cyclisch vor.

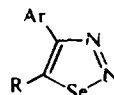
Der erste Vertreter der Substanzklasse der 1,2,3-Selenadiazole, der gefunden wurde, war das Benzo-1,2,3-selenadiazol 2.⁶ Vor einiger Zeit berichtete eine persische Arbeitsgruppe über die Synthese aromatisch substituierter 1,2,3-Selenadiazole 3.^{7,8}



1: n = 5, 6, 7, 8



2

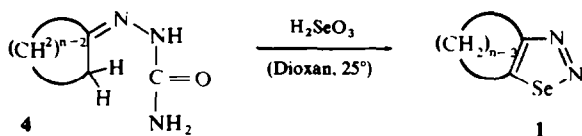


3

(A) Bildung der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole

Die Darstellung der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole gelingt in Analogie zu den 4-Aryl-1,2,3-selenadiazolen durch Oxidation einer Suspension der entsprechenden

Cycloalkanon-semicarbazone in Dioxan mit einer überschüssigen, gesättigten wässrigen Lösung von SeO_2 :

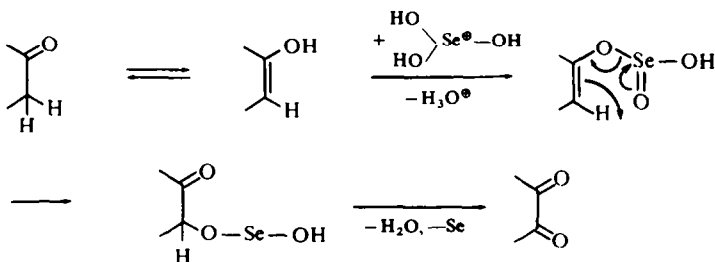


Die erhaltenen 1.2.3-Selenadiazole sind äusserst lichtempfindlich. So färben sich z. B. die schneeweissen Kristalle des Cyclopenteno-1.2.3-selenadiazols am Tageslicht schon nach Minuten violett.

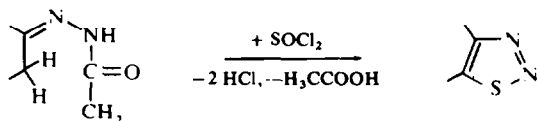
TABELLE 1. BILDUNG VON CYCLOALKENO-1,2,3-SELENA-DIAZOLEN

n	Ausbeute % d.Th.	Fp. unk.	Kp. mm
5	18	28	—
6	65	33	95–96° (8·10 ⁻³)
7	45	—	102–103° (5·10 ⁻³)
8	81	—	102–104° (8·10 ⁻³)

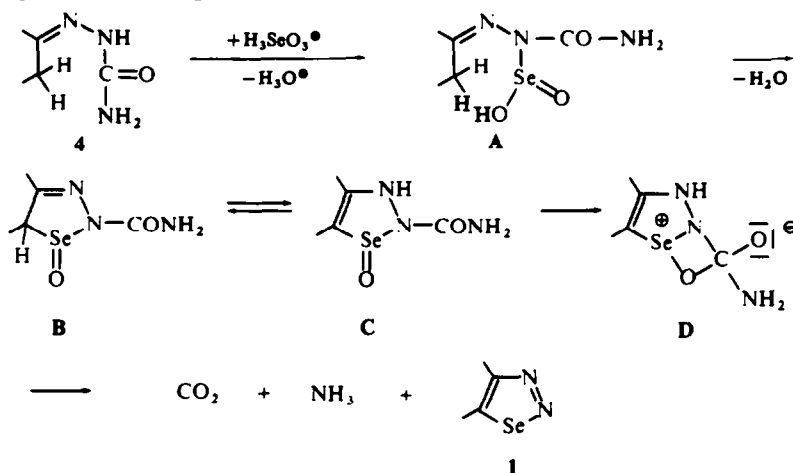
Die Oxidation α -ständiger Methyl- oder Methylengruppen von Verbindungen mit einer $\text{C}=\text{O}$ - oder $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung mit SeO_2 ist ein bewährtes Verfahren zur Einführung einer α -Carbonylfunktion. Nach den mechanistischen Untersuchungen von Corey⁹ erfolgt dabei der Angriff des Oxidationsmittels (über die Stufe eines Enol-esters der selenigen Säure) am α -C-Atom, wobei sich eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung bildet:



Bei der Reaktion mit Semicarbazonen entsteht im Gegensatz dazu eine $\text{C}-\text{Se}$ -Bindung. Der Mechanismus der normalen Selenoxid-Oxidation ist daher hier nicht anwendbar. In der Selenadiazol-Bildung ist vielmehr eine Parallele zu der von Hurd und Mori¹⁰ gefundenen Synthese der 1.2.3-Thiadiazole aus Acetylhydrazonen und Thionylchlorid zu sehen:



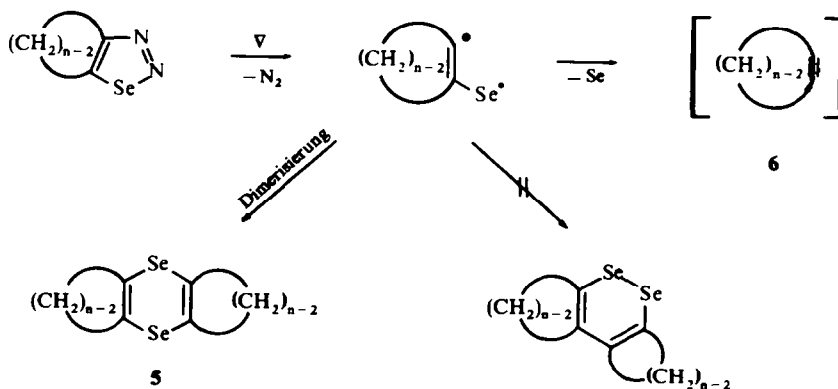
In Analogie ist daher folgender Mechanismus anzunehmen:¹¹



Die selenige Säure greift danach in protonierter Form als elektrophiles Agens am Stickstoff an. Unter Wasserabspaltung entsteht über die Zwischenstufen A und B der Heterocyclus C, dessen Schwefel-Analogon isolierbar ist.¹⁰ Im Falle der Selenverbindungen schreitet die Reaktion schnell weiter, wobei die Abspaltung des Sauerstoffs vom Selen über den Zustand D zum 1,2,3-Selenadiazol führt. Bisher ist es nicht gelungen, das Zwischenprodukt C zu isolieren. Ein Grund dafür dürfte die geringe Tendenz des Selens zur Ausbildung einer $\text{Se}=\text{O}$ -Doppelbindung sein. Während der Reaktion entwickelt sich CO_2 , das als BaCO_3 nachgewiesen werden kann, und Ammoniak, der in Form von Ammoniumionen in der sauren Lösung bleibt, aber beim Versetzen mit starken Basen entweicht. Bei der Umsetzung entstehen ausserdem beträchtliche Mengen an rotem Selen, dessen Bildung auf Nebenreaktionen zurückgeführt werden muss.

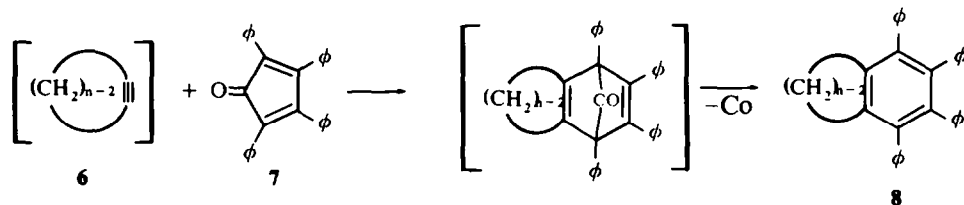
(B) Thermolyse der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole

Erhitzt man die Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole im Wasserstrahlvakuum, so beginnen sie sich knapp oberhalb ihres Siedepunktes zu zersetzen. Dabei entwickelt sich Stickstoff, und mit steigender Temperatur scheidet sich vermehrt Selen ab:



Die zunächst entstehenden—vermutlich diradikalischen—Fragmente dimerisieren sich zu 1,4-Diseleninen, deren Struktur durch Analysen, IR-, UV-, H-NMR, C¹³-NMR- und Massenspektren gesichert wurde. Insbesondere kann durch die C¹³-Resonanz eine Dimerisierung zu 1,2-Diseleninen ausgeschlossen werden. (Vgl. Kap. C).

Die nach der Selenabspaltung auftretenden Cycloalkine können mit Tetraphenylcyclopentadienon in einer Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Aromatisierung der Addukte (Decarboxylierung nach der Alder-Rickertschen Regel¹²) abgefangen werden. Man führt dazu zweckmässig die Thermolyse in einem hochsiedenden Medium wie Glykol oder Diäthylenglykoldiäthyläther durch.



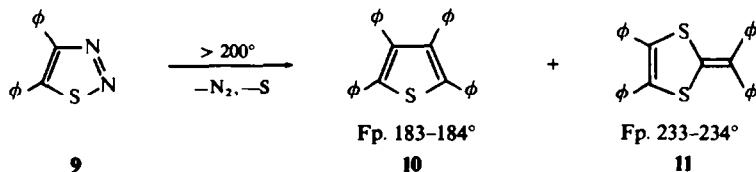
Die Tabelle 2 gibt Auskunft über die an 1,4-Diseleninen bzw. Cycloalkinabfangprodukten erhaltenen Ausbeuten.

TABELLE 2. THERMOLYSEPRODUKTE DER CYCLOALKENO-1,2,3-SELENADIAZOLE

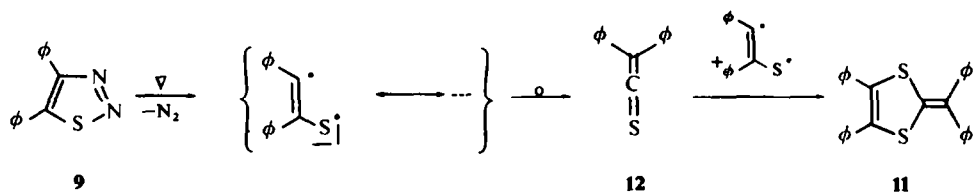
Ringgrösse n	Thermolyse in reiner Phase (bei 12 Torr)	Thermolyse in siedendem Glykol bei Normaldruck
	Ausbeute an 1,4-Diselenin	Ausbeute an Abfangprodukt mit Tetracyclon
5	27%	0%
6	77%	6%
7	66%	29%
8	71%	51%

Daraus ist zu ersehen, dass ein Abfangen der "in situ" erzeugten Cycloalkine bei der Temperatur des siedenden Glykols (197°) mit abnehmender Ringgrösse, d. h. also mit abnehmender Lebensdauer immer schwieriger wird und beim Cyclopentin nicht mehr gelingt. Das niedrigste stabile Cycloalkin, das Cyclooctin, kann mit dieser Methode in reiner Form (49% Ausbeute) gewonnen werden.⁴ Man pyrolysiert dazu bei 170–220° auf Glasperlen und destilliert das entstehende Cyclooctin in einem leichten Stickstoffstrom unter vermindertem Druck in eine Kühlfalle.

Zum Schluss dieses Abschnitts sei noch ein Vergleich im thermischen Verhalten zu den 1,2,3-Thiadiazolen gezogen. Staudinger und Siegwart¹³ zersetzten 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol oberhalb von 200° zu Tetraphenylthiophen und einem gelben Körper vom Schmelzpunkt 233–234°, dem die Struktur eines 1,3-Dithiols zukommt:¹⁴



Ein 1,4-Dithiin lässt sich also im Gegensatz zu den 1,4-Diseleninen nicht finden. Eine Erklärung dafür ist, dass das (photochemisch hergestellte) Tetraphenyl-1,4-dithiin bei den Thermolysebedingungen Schwefel abspaltet und in das Tetraphenylthiophen übergeht.¹⁵ Interessant ist ausserdem, dass kein Tolan gebildet wird, aber ein 1,3-Dithiol entsteht, wobei anschliessend an die Stickstoffeliminierung des 1,2,3-Thiadiazols eine Umlagerung stattgefunden haben muss:



So lässt sich das von Staudinger gesuchte und nicht gefundene Diphenylthioketen doch noch—wenigstens als Zwischenstufe—beweisen. Ein analoger Umlagerungsprozess ist bei den 1,2,3-Selenadiazolen nicht zu erwarten, da die Bildung eines Diphenylselenoketens mit einer C=Se-Doppelbindung sehr unwahrscheinlich ist.

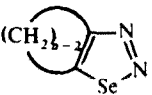
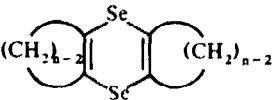
(C) Spektroskopische Charakterisierung der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole und der Bis-cycloalkeno-1,4-diselenine

Da in der Literatur bisher nur ganz wenige 1,2,3-Selenadiazole⁶⁻⁸ und 1,4-Diselenine¹⁶⁻¹⁸ beschrieben wurden und kaum spektroskopische Daten existieren, geben wir im folgenden eine ausführliche spektroskopische Charakterisierung dieser beiden Substanzklassen.

IR-Spektren. Die IR-Spektren der Cycloocteno-1,2,3-selenadiazole weisen an übereinstimmenden intensiven Banden neben den synchronen und nichtsynchronen C—H-Valenzschwingungen (bei 2900 cm^{-1}) und den CH_2 -Deformationsschwingungen (bei 1450 cm^{-1}) der Methylgruppen noch charakteristische Ringgerüstschwingungen im Bereich zwischen 1250 und 1550 cm^{-1} auf. Neben einer scharfen Bande bei 1500 cm^{-1} tritt als intensivste Bande im ganzen Spektrum eine in fünf Teilbanden aufgespaltene Absorption bei 1300 cm^{-1} auf. Bei den Bis-cycloalkeno-1,4-diseleninen sind diese Ringgerüstschwingungen nicht anzutreffen, dagegen findet man in Übereinstimmung mit dem 2,3,5,6-Tetrakis-(trifluormethyl)-1,4-diselenin¹⁶ eine scharfe Absorption bei 1600 cm^{-1} , die der C=C-Valenzschwingung zuzuordnen ist.

UV-Spektren. Die UV-Spektren der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole und der Bis-cycloalkeno-1,4-diselenine sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Die Absorptionen der 1,2,3-Selenadiazole gleichen denen der 1,2,3-Thiadiazole.¹⁹ Im UV-Bereich bis herunter zu 225 nm treten ein intensitätsschwaches Maximum bei ~ 300

TABELLE 3. IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) DER CYCLOALKENO-1,2,3-SELENADIAZOLE (IN REINER PHASE) UND DER BIS-CYCLOALKENO-1,4-DISELENINE (IN KBr)

	Ringgrösse	CH-Valenzschw.	CH ₂ -Deform.-schw.	C=C-Valenzschw.	Ringgerüstschw.					
	n = 5	2970/2880	1450		1490	1352		1310	1305	1292
	6	2940/2860	1440		1520	1360	1335	1313	1307	1300
	7	2940/2850	1445		1520	1363	1335	1305	1293	1270
	8	2930/2865	1455		1515	1363	1340	1306	1287	1260
	n = 5	2920/2850	1445	1600						
	6	2940/2855	1435	1600						
	7	2940/2850	1435	1590						
	8	2935/2860	1455	1595						

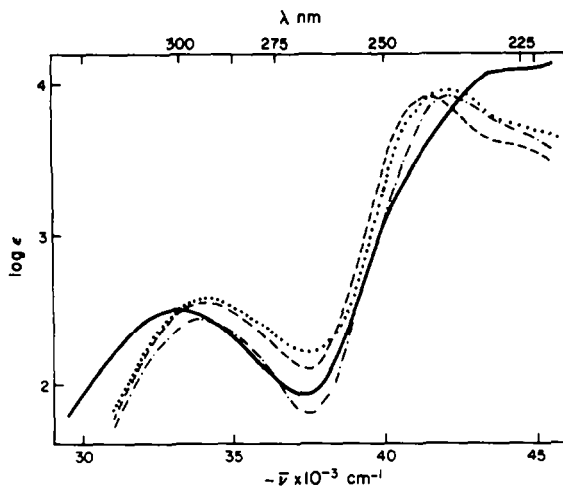


ABB 1. UV-Spektren der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole (I) in Cyclohexan n = 5 -----
 6 - - - - -
 7 - - - - -
 8
 8.....

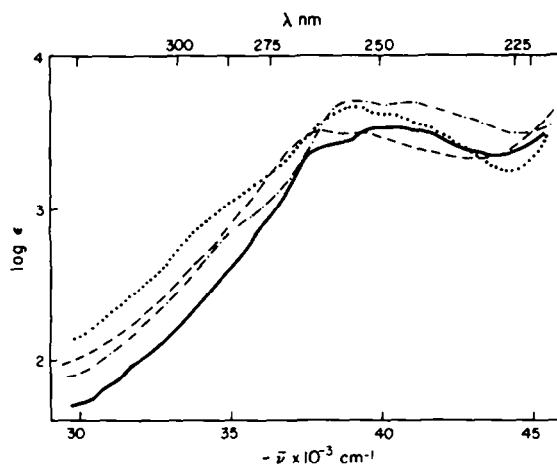


ABB 2. UV-Spektren der Bis-cycloalkeno-1,4-diselenine (5) in Cyclohexan n = 5 -----
 6 - - - - -
 7 - - - - -
 8
 8.....

nm und ein erlaubter Übergang hoher Intensität bei 240 nm auf, die sich $n\pi^*$ - bzw. $\pi\pi^*$ -Übergängen in den heteromatischen Selenadiazolringen zuordnen lassen. Bei der selektiven Einstrahlung in beide Übergänge lässt sich eine Stickstoffentwicklung beobachten.* Die UV-Spektren der Cycloalkeno-1,4-diselenine sind wenig strukturiert und zeigen ein Maximum um 260 nm.

* Über die Reaktionsprodukte bei der photochemischen Fragmentierung der 1,2,3-Selenadiazole werden wir an späterer Stelle berichten. Bez. des radikalischen Verlaufs der N_2 -Eliminierung vgl. die ESR-Untersuchungen am 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol (Literaturzitat 5).

NMR-Spektren. Die H-NMR-Absorptionen der Cycloalkeno-1.2.3-selenadiazole und der Bis-cycloalkeno-1.4-diselenine sind breite Multipletts, wobei nur die zu den heterocyclischen Ringen α -ständigen Methylengruppen separiert auftreten. Aus den C^{13} -NMR-Spektren ersieht man, wie schon in Abschnitt B erwähnt, dass die bei der Thermolyse erhaltenen Diselenine lediglich eine Sorte von olefinischen C-Atomen besitzen. Das ist nur mit der Dimerisierung zu 1.4-Diseleninen vereinbar. In der Tabelle 4 sind die H- und C^{13} -Kernresonanz-Absorptionen zusammengefasst.

Als weitere Information entnimmt man den NMR-Spektren den aromatischen Charakter der 1.2.3-Selenadiazole, insofern er sich in einer Tieffeld-Verschiebung der Resonanzfrequenzen—bewirkt durch einen Anisotropieeffekt (Ringstrom)—äussert. Nimmt man als Beispiel die Siebenringderivate, so ist im H-NMR-Spektrum die α -CH₂-Resonanz im Cyclohepteno-1.2.3-selenadiazol um 0.5 ppm gegenüber der

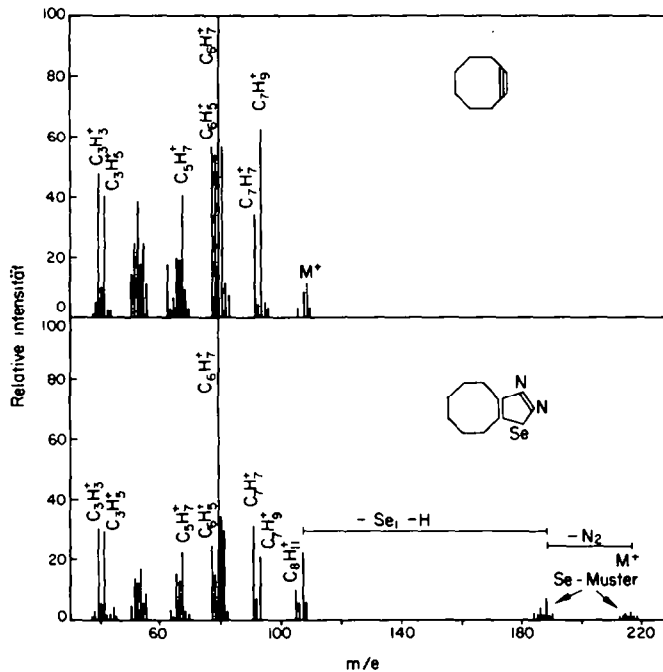
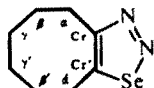
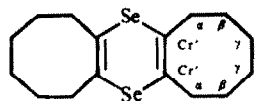


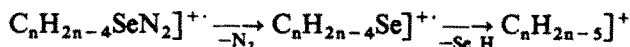
ABB 3. 70-eV-Massenspektren von Cycloocteno-1.2.3-selenadiazol und Cyclooctin

α -CH₂-Resonanz des Bis-cyclohepteno-1.4-diselenins zu tiefem Feld verschoben. Einen Vergleichsmaßstab liefert das Cyclohepteno-benzol, dessen α -CH₂-Gruppen-signal gegenüber dem Cyclohepten durch den Benzolringstrom um 0.65 ppm zu tiefem Feld verschoben ist.²⁰ Eine analoge Verschiebung tritt in den C^{13} -Resonanzen auf. So ist das C₇-Signal im Cyclohepteno-1.2.3-selenadiazol um 25.7 ppm gegenüber dem C₇-Signal im Bis-cyclohepteno-1.4-diselenin zu tiefem Feld verschoben. (vgl. Tabelle 4).

TABELLE 4. KERNRESONANZ-ABSORPTIONEN DER CYCLOALKENO-1,2,3-SELENADIAZOLE UND DER BIS-CYCLO-
 ALKENO-1,4-DISELENINE

Verbindung	Ringgr.	60-MHz-H-NMR-Spektren Absorptionssignale gemessen in CDCl_3 , bezogen auf TMS (τ -Werte in ppm)		22.63-MHz- C^{13} -NMR-Spektren Absorptionssignale gemessen in $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ bezogen auf TMS (ppm)							
		$\alpha^{(1)}$ - CH_2	$\beta^{(1)}$ - CH_2 und $\gamma^{(1)}$ - CH_2	C_τ	C_γ	C_α	$\text{C}_{\alpha'}$	C_β	$\text{C}_{\beta'}$	C_γ	$\text{C}_{\gamma'}$
$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{N}_2\text{Se}$ 	n = 5	6.52-7.63		.							
	6	6.52-7.41	7.85-8.80								
	7	6.47-7.24	7.78-8.67	163.4	160.6	31.5	28.9	26.9	26.9	26.3	
	8	6.50-7.20	7.76-8.70	161.0	159.2	31.6	30.4	26.4	25.8	25.4	25.2
$\text{C}_{2n}\text{H}_{2n-8}\text{Se}_2$ 	n = 5	7.30-8.00									
	6	7.40-7.90	8.10-8.60								
	7	7.22-7.60	8.05-8.76	134.9		37.5		31.8		26.4	
	8	7.28-7.65	8.15-8.70	132.7		34.7		29.9		25.5	

Massenspektren. Die Elektronenstoss-induzierte Fragmentierung der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole wird eingeleitet von der N_2 -Eliminierung. Im Hauptzerfallsweg werden anschliessend Selen und ein Wasserstoff abgespalten, wobei die Ionen $C_nH_{2n-5}^+$ mit gerader Elektronenzahl entstehen:



Der Weiterzerfall des zurückbleibenden carbocyclischen n-Ringsystems lässt sich schön am Beispiel des Cycloocteno-1,2,3-selenadiazols im Vergleich mit dem Cyclooctin verfolgen (Abb. 3). Im Gegensatz zu den aliphatisch substituierten 1,2,3-Thiadiazolen wird also aus den $[M-N_2]^+$ -Ionen Selen abgespalten (Schwefel kaum), und darüber hinaus ergibt sich bei den 1,2,3-Selenadiazolen kein Anhaltspunkt für eine Elektronenstoss-induzierte Wolff-Umlagerung wie bei den 1,2,3-Thiadiazolen.²

Die Bis-cycloalkeno-1,4-diselenine fragmentieren hauptsächlich durch eine aufeinanderfolgende zweifache Se- bzw. SeH-Eliminierung. Der Weiterzerfall des dann zurückbleibenden Restes, bei dem die beiden carbocyclischen Ringsysteme durch die Bildung mindestens einer C—C-Bindung verknüpft sein müssen, läuft individuell verschieden ab.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckmann-Spektrographen DK 2, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 221, die H-NMR-Spektren mit einem A-60-A-Gerät der Firma Varian, die ¹³C-NMR-Spektren mit einem HFX90-Gerät der Firma Bruker und die Massenspektren mit einem MS-9-Gerät der AEI aufgenommen.

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Cycloocteno-1,2,3-selenadiazol. 50 g Cyclooctanon-Semicarbazon werden in 500 ml Dioxan suspendiert und unter Rühren langsam mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 60 g Selendioxid versetzt. Es tritt eine Gelbfärbung auf, die langsam in Rot übergeht. Nach 12 Stunden Rühren bei Zimmertemperatur filtriert man das ausgefallene rote Selen ab. Das Dioxan wird am Rotationsverdampfer in einem 40° warmen Wasserbad vollständig abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und gut ausgeäthert. Die über Calciumchlorid getrocknete Ätherphase wird vom Solvens befreit und das zurückbleibende rote Öl in Benzol über Kieselgel filtriert. Nach Entfernung des Benzols erhält man das Cycloocteno-1,2,3-selenadiazol als schwach gelbe Flüssigkeit in 81% Ausbeute. Unter sorgfältiger Vermeidung einer Überhitzung und Ausschluss des Tageslichts erhält man durch eine Hochvakuumdestillation die farblose Verbindung. $K_{p_{8,10-3}}$ 102–104°. (Ber: C. 44:67; H. 5:62; N. 13:02; Se. 36:69. Gef: C. 44:97; H. 5:88; N. 13:07; Se. 36:08%.)

Cyclohepteno-1,2,3-selenadiazol. Cyclohepteno-1,2,3-selenadiazol kann in analoger Weise dargestellt werden Ausbeute (nach der Kieselgel-Filtration). 45%; $K_{p_{5,10-3}}$ 102–103°. (Ber: C. 41:79; H. 4:97; N. 13:93; Se. 39:31. Gef: C. 41:40; H. 4:95; N. 14:31; Se. 39:34%.)

Cyclohexeno-1,2,3-selenadiazol. Mit demselben Verfahren erhält man Cyclohexeno-1,2,3-selenadiazol in 65% Ausbeute. Nach der Destillation am Hochvakuum ($K_{p_{8,10-3}}$ 95–96°) erstarrt das Produkt und kann zur zusätzlichen Reinigung aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert werden. (Fp. 33°). (Ber: C. 38:56; H. 4:28; N. 14:92; Se. 42:24. Gef: C. 38:28; H. 4:29; N. 14:60; Se. 42:83%.)

Cyclopenteno-1,2,3-selenadiazol. Zu einer Suspension von 15 g Cyclopentanon-Semicarbazon in 150 ml Dioxan wird langsam unter Rühren eine gesättigte wässrige Lösung von 12,3 g Selendioxid zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort braun. Nach 1 Stunde Rühren bei Zimmertemperatur wird vom Rückstand, der grössenteils aus nicht umgesetztem Semicarbazon besteht, abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Dioxan befreit und der noch stark wasserhaltige Rückstand gut ausgeäthert. Die über Calciumchlorid getrocknete Ätherphase wird vom Solvens befreit und in Benzol aufgenommen. Die dunkelrote Lösung, die laut DC mindestens 3 Substanzen enthält, wird in Benzol über Kieselgel chromatographiert. Dabei kann als zweite Fraktion eine rote, ölige Flüssigkeit isoliert werden. Durch mehrfaches

vorsichtiges Umkristallisieren aus Petroläther (50–70°) erhält man daraus in 18% Ausbeute das Cyclopentano-1.2.3-selenadiazol in Form farbloser Nadeln. Fp 28°. (Ber.: C. 34-68; H. 3-47; N. 16-18; Se. 45-67. Gef.: C. 34-31; H. 3-63; N. 16-31; Se. 45-75%).

Bis-cycloalkeno-1.4-diselenine. 1 g Cycloalkeno-1.2.3-selenadiazol wird unter Wasserstrahlvakuum im Ölbad 20 min. bis 140° erhitzt. Dabei entwickelt sich Stickstoff. Der Rückstand wird in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die erhaltenen gelb gefärbten 1,4-Diselenine lassen sich aus Methanol umkristallisieren:

n	Fp.	Ausbeute	Analyse
5	120-5°	27%	ber.: C. 41-38; H. 4-14; Se. 54-48 gef.: C. 41-42; H. 4-22; Se. 54-36
6	107-5°	77%	ber.: C. 45-30; H. 5-04; Se. 49-70 gef.: C. 45-04; H. 5-04; Se. 49-42
7	99°	66%	ber.: C. 48-55; H. 5-78; Se. 45-67 gef.: C. 48-56; H. 5-87; Se. 45-57
8	150°	71%	ber.: C. 51-35; H. 6-46; Se. 42-19 gef.: C. 51-30; H. 6-50; Se. 42-20

Cyclooctindarstellung. 10 g Cycloocteno-1.2.3-selenadiazol werden in 10 ml Benzol gelöst und in einem Zweihalskolben mit 80 g feinen Glasperlen vermischt. Bei einem langsamen Stickstoffstrom und einem angelegten Vakuum von 18 Torr taucht man das Gemisch vorsichtig in ein 170–220° heisses Ölbad. Dabei destilliert über einem kleinen Aufsatz ein Benzol/Cyclooctin-Gemisch in eine auf 0° eingestellte Kühlfalle. Durch Titration mit Tetracyclon lassen sich 2.46 g (49% d.Th.) Cyclooctin nachweisen. Die zur Reindarstellung notwendige Abtrennung vom Benzol geschieht durch fraktionierte Destillation unter Stickstoff (Kp₂₂ 55–59°).

1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-cycloalkeno-benzole. 250 mg 1.2.3-Selenadiazol werden mit einer äquimolaren Menge Tetracyclon in 5 ml Äthylenglykol 20 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man das Reaktionsgemisch in Wasser auf und extrahiert mit Benzol. Die Benzolphase wird bis zur Sättigung eingengt und über neutralem Al₂O₃ der Aktivitätsstufe I mit einem Gemisch Petroläther/Benzol (7:3) chromatographiert. Dabei lassen sich nur die jeweiligen Abfangprodukte eluieren. Die farblosen kristallinen Substanzen können durch Vergleich mit einem authentischen Präparat IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Ringgrösse	Ausbeute an Abfangprodukt
n = 5	0%
6	6%
7	29%
8	51%

Danksagung—Für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeit danken wir Herrn Prof. Eu. Müller, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen (Rhein).

LITERATUR

- ¹ H. Meier und I. Menzel. *Liebigs Ann.* 739, 56 (1970)
- ² K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller. *Org. Mass. Spectr.* 5, 373 (1971)
- ³ K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller. *Tetrahedron Letters* 537 (1971)

- ⁴ H. Meier und I. Menzel. *Chem. Commun.* 1059 (1971)
- ⁵ P. Kraus, K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller. *Tetrahedron Letters* (1971)
- ⁶ S. Keimatsu und I. Satoda. *J. Pharm. Soc. Japan* **55**, 233 (1935)
- ⁷ I. Lalezari und A. Shafiee. *Tetrahedron Letters* 5105 (1969)
- ⁸ I. Lalezari, A. Shafiee und M. Yalpani. *Angew. Chemie* **82**, 484 (1970)
- ⁹ E. J. Corey und J. P. Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 918 (1960)
- ¹⁰ C. D. Hurd und R. J. Mori. *Ibid.* **77**, 5359 (1959)
- ¹¹ vgl. auch den ähnlichen Mechanismus bei J. Lalezari und Shafiee. *Tetrahedron Letters* 5105 (1969)
- ¹² K. Alder und H. F. Rickert. *Liebigs Ann.* **524**, 180 (1936); *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 1354 (1937)
- ¹³ H. Staudinger und J. Siegart. *Ibid.* **49**, 1918 (1916).
- ¹⁴ persönliche Mitteilung von K.-P. Zeller
- ¹⁵ W. Kirmse und L. Horner. *Liebigs Ann.* **614**, 4 (1958)
- ¹⁶ C. G. Krespan. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3434 (1961)
- ¹⁷ Z. S. Titova. *Vestn. Stud. Nauch. Obshchest., Kazan. Gos. Univ.* No. 3, 107 (1966); *Chem. Abstr.* **68**, 77901 f (1968)
- ¹⁸ E. G. Kataev, L. M. Kataeva und Z. S. Titova *Khim. Geterotsykl. Soldin* 172 (1968); *Chem. Abstr.* **70**, 4060 n (1969)
- ¹⁹ K.-P. Zeller. Diplomarbeit Tübingen (1970)
- ²⁰ H. Meier, Eu. Müller und H. Suhr. *Tetrahedron* **23**, 3713 (1967)