

*Johann Gasteiger¹⁾, George E. Gream²⁾, Rolf Huisgen, Will Elmar Konz³⁾
und Ulrich Schnegg⁴⁾*

Chlor-, Brom- und Jod-cyclooctatetraen: Darstellung und einige Reaktionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. April 1971)



Die *cis*-7.8-Dihalogen-cyclooctatriene-(1.3.5), die aus der Chlorierung und Bromierung des Cyclooctatetraens bei -60° in Methylenchlorid hervorgehen, lassen sich *in situ* mit Kalium-tert.-butylat bei -45° dehydrohalogenieren; man erhält 85% Brom- bzw. 74–83% Chlor-cyclooctatetraen. Jod-cyclooctatetraen entsteht aus Cyclooctatetraenyl-lithium und Jod. Rationelle Darstellungen für Methoxy-, Phenoxy-, Acetoxy-, Methyl- und Phenyl-cyclooctatetraen werden angegeben.

Chloro-, Bromo- and Iodocyclooctatetraene: Preparation and Some Reactions

The *cis*-7.8-dihalocycloocta-1.3.5-trienes which are formed by chlorination or bromination of cyclooctatetraene at -60° in dichloromethane, are dehydrohalogenated *in situ* by potassium tert.-butoxide at -45° ; 85% bromo- and 74–83% chlorocyclooctatetraene are obtained. Iodocyclooctatetraene is accessible from cyclooctatetraenyllithium and iodine. Rational procedures for the preparation of methoxy-, phenoxy-, acetoxy-, methyl- and phenylcyclooctatetraene are described.



A) Chlor- und Brom-cyclooctatetraen

Den Halogen-cyclooctatetraenen kommt in steigendem Maß eine Schlüsselstellung bei Synthesen in der Reihe der ungesättigten 8-gliedrigen Ringe zu.

Cope und Burg⁵⁾ bereiteten Chlor- (**4**) und Brom-cyclooctatetraen (**5**) aus den *trans*-7.8-Dihalogen-bicyclo[4.2.0]octadienen-(2.4) (**7** und **8**) mit Phenyllithium in 26- bzw. 33 proz. Ausbeute. Die Reppeschen Dihalogenide **7** und **8**⁶⁾ gewinnt man durch Halogenierung des Cyclooctatetraens (**1**) zu 78% bzw. 84%⁵⁾. Oth, Merényi, Martini und Schröder⁷⁾ nahmen die HBr-Abspaltung aus **8** mit Kalium-tert.-butylat in Petroläther bei 35° vor und erhielten 50% eines allerdings mit tert.-Butyloxy-cyclooctatetraen verunreinigten Bromids **5**.

¹⁾ Aus der Diplomarbeit *J. Gasteiger*, Univ. München 1967 und Versuche 1970.

²⁾ Versuche München 1966/67.

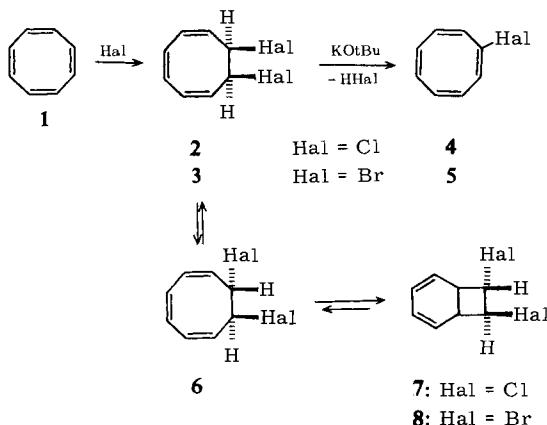
³⁾ Aus der Dissertation *W. E. Konz*, Univ. München 1970.

⁴⁾ Aus der Diplomarbeit *U. Schnegg*, Univ. München 1971.

⁵⁾ *A. C. Cope* und *M. Burg*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 168 (1952).

⁶⁾ *W. Reppe*, *O. Schlichting*, *K. Klager* und *T. Toepel*, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).

⁷⁾ *J. F. M. Oth*, *R. Merényi*, *T. Martini* und *G. Schröder*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3087.



Der in unserem Laboratorium nachgewiesene Mechanismus der Chlorierung^{8,9)} und Bromierung¹⁰⁾ des Cyclooctatetraens mit **2**, **3** und **6** als Zwischenstufen ermöglichte eine rationellere Darstellung von **4** und **5**. Die *cis*-7,8-Dihalogencyclooctatriene **2** und **3**, die aus **1** mit Chlor oder Brom bei tiefer Temperatur praktisch quantitativ zugänglich sind, bieten die strukturellen Voraussetzungen für eine basen-induzierte *trans*-Eliminierung von HHal.

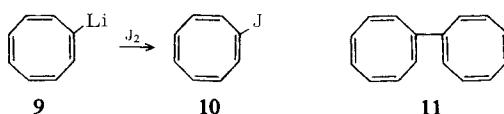
Die Anlagerung von 1.0 Moläquivalent Brom an **1** bei -60° in Methylenchlorid und anschließendes Röhren mit 1.5 Äquivalenten Kalium-tert.-butylat bei -45° erbrachte nach Hochvakuum-Destillation das Bromid **5**; die Ausbeute dieses „Eintopfverfahrens“ betrug 85% über beide Stufen, wenn man im Mol-Maßstab arbeitete. In gleicher Weise ließ sich das Chlorid **4** zu 74–83% gewinnen. Natürlich konnte man auch das isolierte *cis*-Dichlorid **2** einsetzen, das mit Kalium-tert.-butylat in Äther bei -45° 75% **4** lieferte. Damit sind Chlor- und Brom-cyclooctatetraen bequem zugänglich geworden.

Festes Natrium-methanolat war weit weniger zur HBr-Abspaltung aus **3** geeignet als Kalium-tert.-butylat. Unter obigen Bedingungen gelangte man nur zu 16% **5** und — nach destillativer Aufarbeitung — zu 62% **8**. Setzte man der Methylenchloridlösung von **3** dagegen Natrium-methanolat in *Methanol* zu, wurde die Bildung des Cycloheptatrien-(2,4,6)-carbaldehyd-(1)-dimethylacetals zur Hauptreaktion.

B) Jod-cyclooctatetraen

Das aus **5** und Butyllithium bei -70° in Hexan/Äther gewonnene Cyclooctatetraenyl-lithium (**9**) ergab 50% des noch nicht beschriebenen Jod-cyclooctatetraens (**10**), als man in eine ätherische Jodlösung einführte. Verfuhr man umgekehrt, indem man die Jodlösung in die Lösung von **9** eintrug, wurde Bi-cyclooctatetraenyl (**11**) zum Hauptprodukt; vermutlich ging dieses aus **9** und **10** hervor.

- 8) R. Huisgen, G. Boche, W. Hecht und H. Huber, Angew. Chem. **78**, 595 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 585 (1966).
 9) R. Huisgen, G. Boche und H. Huber, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3345 (1967).
 10) R. Huisgen und G. Boche, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1769.



C) Methoxy-, Phenoxy- und Acetoxy-cyclooctatetraen

Bei der Umsetzung von **5** mit Kalium-methanolat in Dimethylsulfoxid bei 20° gewannen *Oth et al.*⁷⁾ das Methoxy-cyclooctatetraen (**12**) zu 68%. Der für die Darstellung von **5** beschriebene „Eintopfprozeß“ ließ sich auch noch auf **12** ausdehnen; man gelangte zu 75% **12** aus **1** ohne Isolierung einer Zwischenstufe. Dazu rührte man das aus **1** in Methylchlorid erhaltenen *cis*-Dibromid **3** mit 5 Äquivalenten Natrium-methanolat zunächst bei -50°, setzte dann Dimethylsulfoxid zu und ließ langsam auf Raumtemperatur kommen. Vermutlich ist das Cyclooctatrien-in^{11,12)} Zwischenstufe der formalen Substitution **5** → **12**.

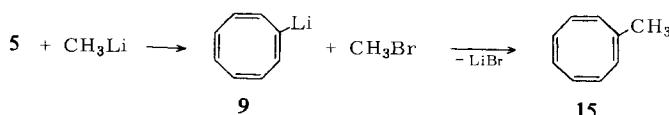
 OR	R
	12 CH ₃
	13 C ₆ H ₅
	14 CO-CH ₃

Analog erhielten wir durch Umsetzung von Brom-cyclooctatetraen mit Kalium-phenolat in Dimethylsulfoxid das noch nicht bekannte Phenoxy-cyclooctatetraen (**13**) in 73 proz. Ausbeute.

Ein weiteres neues monosubstituiertes Cyclooctatetraen ist der Acetoxy-Abkömmling **14**, der zu 50% bei der Einwirkung von Silberacetat auf das Bromid **5** in Eisessig bei 80° entstand und durch präparative Gaschromatographie von *trans*-β-Brom-styrol und *trans*-β-Acetoxy-styrol abgetrennt werden mußte. Der mehrstufige Reaktionsweg wurde an anderer Stelle skizziert¹³⁾.

D) Methyl- und Phenyl-cyclooctatetraen

Methyl-cyclooctatetraen wurde durch Co-polymerisation von Acetylen mit Propin zu 16%¹⁴⁾ und durch HBr-Abspaltung aus 9,9-Dibrom-bicyclo[6.1.0]nonen-(4) zu 53%¹⁵⁾ gewonnen. *Keller* und *Pettit*¹⁶⁾ bedienten sich der Einwirkung von Methyljodid auf Cyclooctatetraenyl-lithium (**9**).



¹¹⁾ A. Krebs und D. Byrd, Liebigs Ann. Chem. **707**, 66 (1967).

¹²⁾ J. A. Elix, M. V. Sargent und F. Sondheimer, Chem. Commun. **1966**, 509.

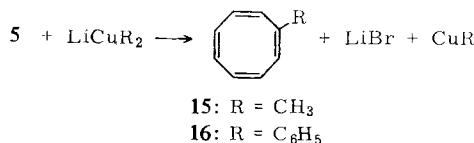
¹³⁾ R. Huisgen und W. E. Konz, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4102 (1970).

¹⁴⁾ A. C. Cope und H. C. Campbell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 179 (1952).

¹⁵⁾ C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, H. V. Cortez und P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3158 (1965).

¹⁶⁾ C. E. Keller und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **88**, 604 (1966), dort Fußnote.

Die Umsetzung des Bromids **5** mit Methylolithium in Äther bei -60° erbrachte 73% **15**; möglicherweise nimmt sie den vorstehend formulierten Verlauf. Noch ergiebiger war die Reaktion von **5** mit Lithium-dimethylkupfer (93% **15**); dieses Reagens ist nach *Corey* und *Posner*¹⁷⁾ besonders gut zum Austausch von Brom am gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoffatom geeignet.



Cope und *Kinter*¹⁸⁾ erhielten aus **1** und Phenyllithium bei 90° unter Hydridübertragung 25% Phenyl-cyclooctatetraen (**16**), das über den Silbernitrat-Komplex isoliert wurde. Die Photoreaktion des Phenylacetylen mit Benzol¹⁹⁾ (22% **16**) ist weniger für präparative Zwecke geeignet. Auch hier bot die Reaktion von **5** mit Lithium-diphenylkupfer einen rationelleren Weg, der zu 58% reines **16** lieferte. *Whitesides* et al.²⁰⁾ beschrieben den Austausch vinyl-ständigen Broms gegen Phenyl mit diesem Reagens am Beispiel des β -Brom-styrols.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung. Für die Überlassung des Cyclooctatetraens gilt unser aufrichtiger Dank der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik. G. E. Gream (Adelaide, Australien) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Halogen-cyclooctatetraene

Brom-cyclooctatetraen (5): In die gerührte Lösung von 104 g (1.0 Mol) *Cyclooctatetraen (1)* in 700 ccm absol. Methylenchlorid ließ man bei -60° bis -65° (Innentemp.) unter Stickstoffatmosphäre 165 g (1.03 Mol) *Brom* in 300 ccm Methylenchlorid in 1 Stde. einfließen; man rührte eine weitere Stde. bei -60° . Unter Stickstoffdusche trug man alsdann 160 g (1.43 Mol) *Kalium-tert.-butylat* in kleinen Portionen in 4 Stdn. ein, wobei die Temp. auf -60° gehalten wurde. Anschließend wurde die Suspension 6 Stdn. bei -45° gerührt; dann ließ man auf -10° auftauen. Die dunkelbraune Lösung wurde in 1500 ccm Eiswasser, das 25 ccm Eisessig enthielt, gegossen. Beim Rühren der Emulsion mit 50 g Magnesiumsulfat separierten sich die Phasen. Die organische Phase trennte man ab, sättigte die wäßrige mit Natriumchlorid und zog mit 5 mal 300 ccm Äther aus. Die vereinigten organ. Phasen wusch man mit je 200 ccm Wasser, 5 proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonat und wieder Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abrotieren des Solvens bei Raumtemp. gingen aus dem 40° -Bad unter 0.001 Torr 156 g (85%) **5** als blaßgelbe Flüssigkeit mit n_D^{25} 1.5871 über (Lit.⁵⁾: Sdp. 53°/1.8 Torr, n_D^{25} 1.5870.

¹⁷⁾ *E. J. Corey* und *G. H. Posner*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3911 (1967).

¹⁸⁾ *A. C. Cope* und *M. R. Kinter*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3424 (1951).

¹⁹⁾ *D. Bryce-Smith* und *J. E. Lodge*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 695.

²⁰⁾ *G. M. Whitesides*, *W. F. Fischer*, *J. S. Filippo*, *R. W. Bashe* und *H. O. House*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4871 (1969).

Das NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt ein breites Singulett bei τ 4.21 und Schulter bei 3.90 für die Olefinprotonen. Als Verunreinigung sind 1–4% *trans*- β -Brom-styrol erkennbar, dem Produkt der thermischen Umlagerung von **5**^{5,13)}; die Halbreaktionszeit dieser Aromatisierung beträgt 44 Stdn. bei 80°. Der Gehalt an β -Brom-styrol war etwas geringer, wenn man **5** bei 30° aus dem Schmitt-Coutelle-Kolben²¹⁾ destillierte. Das Gaschromatogramm (Silikonöl XE-60, 6m-Säule, 170°, 3 l $\text{H}_2/\text{Stde.}$, Retentionszeit 8.8 Min.) ließ nur β -Brom-styrol als Umlagerungsprodukt erkennen. Man bewahrte **5** im Kühlschrank auf.

Weitere Versuche zur HBr -Abspaltung aus **3**

- a) 16.0 g (153 mMol) **1** wurden in 70 ccm Methylenchlorid bei –65° mit 160 mMol *Brom* in 70 ccm des gleichen Solvens behandelt. Dann trug man 310 mMol getrocknetes und gepulv. *Natrium-methanolat* ein und rührte je 2 Stdn. bei –40° und bei –30°. Die Aufarbeitung wie oben ergab bei 35–40° (Bad)/0.001 Torr 16% **5**; bei 45–60° (Bad)/0.001 Torr folgten 25.1 g (62%) *trans*-7,8-Dibrom-bicyclo[4.2.0]octadien-(2,4) (**8**), das beim Erkalten kristallin erstarrte.
- b) Der wie unter a) bereiteten **3**-Lösung rührte man bei –55° die Lösung von 6.8 g (0.30 g-Atom) *Natrium* in 100 ccm *Methanol* zu und verfuhr weiter wie oben. Die NMR-Analyse des Hochvakuum-Destillats zeigte 15% **5** und 76% *Cycloheptatrien-(2,4,6)-carbaldehyd-(1)-dimethylacetat*²²⁾ an.
- c) Feingepulvertes *Kaliumhydroxid* reagierte nicht mit **3** unter obigen Bedingungen; die Aufarbeitung ergab 82% **8**.

Chlor-cyclooctatetraen (**4**)

- a) In die auf –70° gekühlte Lösung von 26.0 g (0.25 Mol) **1** in 200 ccm Methylenchlorid rührte man unter Stickstoff 140 ccm 1.85 m *Chlor* (0.26 Mol) in Methylenchlorid, ebenfalls auf –70° gekühlt, in 1.5 Stdn. ein. Nach weiteren 1.5 Stdn. setzte man 40.0 g (0.36 Mol) *Kalium-tert.-butylat* portionsweise bei –70° in 2.5 Stdn. zu; man rührte 15 Stdn. bei –45° und ließ in 2 Stdn. auf –10° kommen. Nach Eintragen in 750 ccm Eiswasser und 15 ccm Essigsäure arbeitete man auf, wie für **5** beschrieben. Bei 26–30°/0.001 Torr gingen 25.6 g (74%) **4** über.
- b) Bei einem weiteren Versuch setzte man im Anschluß an die **1**-Chlorierung mit 2.0 Mol-äquivv. *Kalium-tert.-butylat* 10 Stdn. bei –40° um und gelangte zu 83% **4** mit n_{D}^{25} 1.5541 (Lit.⁵⁾: Sdp. 51–52°/5.5 Torr, n_{D}^{25} 1.5542). Das NMR-Spektrum (CDCl_3) wies ein breites s bei τ 4.15 für 7 Vinyl-H auf.
- c) Der gerührten, auf –55° gekühlten Lösung von 10.0 g (57.1 mMol) *cis*-7,8-Dichlor-cyclooctatrien-(1,3,5) (**2**)⁸⁾ in 70 ccm absol. Äther setzte man 9.7 g (86 mMol) *Kalium-tert.-butylat* portionsweise in 40 Min. zu und rührte 4 Stdn. bei –40°; in 90 Min. ließ man auf –10° kommen. Man goß in 200 ccm Eiswasser und 2.5 ccm Eisessig ein und arbeitete wie oben auf. Bei 30–33° (Bad)/0.001 Torr destillierten 5.90 g (75%) **4** mit n_{D}^{25} 1.5538. Aus einer höheren Siedefaktion gewann man ca. 10% **7**.

*Jod-cyclooctatetraen (**10**):* Der gerührten Lösung von 94 mMol *n*-Butyllithium in 50 ccm Hexan fügte man bei –70° unter Reinstickstoff 17.2 g (94 mMol) **5** in 20 ccm absol. Äther zu. Nach 1.5 Stdn. bei –60° überführte man die dunkelbraune Lösung von **9** unter Stickstoff in einen sorgfältig getrockneten, mit Trockeneis auf –78° gekühlten Tropftrichter (Hahn mit Graphit geschmiert). In 30 Min. rührte man diese Lösung in die Suspension von 62 g

²¹⁾ W. Schmitt und G. Coutelle, Chem. Fabrik **14**, 200 (1941).

²²⁾ A. C. Cope, N. A. Nelson und D. S. Smith, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1100 (1954).

(250 mMol) *Jod* in 100 ccm absol. Äther bei 20° ein; der Äther erwärmte sich zum Sieden. Es wurde weitere 15 Min. gerührt und mit 10proz. währ. Natriumthiosulfat geschüttelt, bis das überschüss. Jod reduziert war; die Emulsion wurde mit 5 mal 100 ccm Äther ausgezogen. Man wusch die organ. Phase mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer. Bei 33–36°/0.001 Torr gingen 10.8 g (50%) **10** als blaß-gelbe Flüssigkeit über; n_D^{25} 1.6057.

NMR (CDCl₃): Multiplett für 7 Vinyl-H mit Signalen bei τ 3.68, 4.20, 4.32, 4.38 und 4.61

IR (Film): C—H 3005, C=C 1610; starke Absorptionen bei 720, 806, 910/cm.

C₈H₇J (230.1) Ber. C 41.76 H 3.07 Gef. C 42.04 H 3.12

Bei einem weiteren Versuch wurde die Lösung von 20 mMol *Jod* in 70 ccm Äther der Lösung von 10 mMol **9** in 60 ccm Äther unter N₂ zugetropft. Nach Hydrolyse und Entfernung des überschüss. Jods gewann man durch Tieftemperaturkristallisation aus Äther das *Bi-cyclo-octatetraenyl* (**11**), das nach Umlösen bei 124–126° schmolz (125.4–126.5²³⁾; gelbe Tafeln. Die Substanz explodiert bei der Verbrennungsanalyse.

C₁₆H₄ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 92.64 H 6.97 Mol.-Gew. 429 (osmometr. in Benzol)

Einige Substitutionen an Brom-cyclooctatetraen

Methoxy-cyclooctatetraen (**12**): 26.0 g (250 mMol) **1** behandelte man in 50 ccm Methylenchlorid bei –65° mit 40 g (250 mMol) *Brom* in 50 ccm Methylenchlorid. In 30 Min. fügte man 1.25 Mol *Natrium-methanolat* (2 Stdn. bei 120°/0.001 Torr getrocknet und gepulv.) portionsweise hinzu, rührte 30 Min. bei –50° und tropfte 250 ccm trockenes Dimethylsulfoxid in 1 Stde. so zu, daß die Temp. langsam auf +20° kam. Es wurde weitere 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man goß in 400 ccm Wasser und 72 ccm Eisessig ein, schüttelte mit 4 mal 200 ccm Cyclohexan aus, entsäuerte die organ. Phase mit Natriumhydrogencarbonat, wusch mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und zog das Solvens ab. Bei 78–80°/12 Torr wurden über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne 25.2 g (75%) **12** als orangegelbes Öl destilliert und nach Redestillation analysiert; n_D^{25} 1.5415 (n_D^{25} 1.5385⁷⁾.

IR (Film): C=C 1638 mit Nebenbanden bei 1659 und 1664; C—O 1232; weitere starke Banden bei 1164 und 1200/cm.

NMR (CDCl₃): 6 Vinyl-H breite Bande τ 4.20, 1 Vinyl-H breites s 5.12, CH₃O 6.44. Temp.-Abhängigkeit⁷⁾.

UV (Äthanol): Starke Endabsorption mit Schultern bei 284 nm (lg ε = 2.63) und 287 (2.60).

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.30 H 7.72

Phenoxy-cyclooctatetraen (**13**): Für den Erfolg erwies sich die Qualität des Kaliumphenolats als entscheidend. Aus Phenol und Kalium oder aus der Phenolschmelze mit Kaliumhydroxid gewonnene Präparate waren ungeeignet. Man setzte Phenol in Toluol mit KOH in Methanol um²⁴⁾ und trocknete die Fällung bei 150°/0.001 Torr. — Der Lösung von 60.0 g (455 mMol) *Kalium-phenolat* in 375 ccm DMSO tropfte man 27.9 g (152 mMol) **5** in 100 ccm DMSO in 1 Stde. zu, wobei durch Außenkühlung die Temp. auf 20° gehalten wurde. Nach 16stdg. Röhren bei Raumtemp. goß man in 300 ccm Wasser und 100 ccm Cyclohexan ein, filtrierte, trennte die Phasen und zog die währ. mit weiteren 3 mal 100 ccm Cyclohexan aus. Die gewaschenen und getrockneten Auszüge wurden vom Solvens befreit und erbrachten nach 2 maliger Destillation, zuletzt bei 77–87°/0.001 Torr 21.7 g (73%) **13** als orangegelbes Öl mit n_D^{20} 1.5907.

²³⁾ A. C. Cope und D. J. Marshall, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3208 (1953).

²⁴⁾ Dow Chemicals Co. (Erf. L. E. Mills), U.S. Pat. 1955080 (1932), C. **105** II, 1991 (1934).

IR (Film): C=C 1645 und kleine Bande bei 1666; C=O 1219; Benzolschwingungen bei 1490 und 1598; weitere starke Absorption bei 1125/cm.

NMR (CDCl_3): 5 Phenyl-H m τ 2.5--3.2, 7 Vinyl-H m (4 Signale) 3.9--4.6.

UV (Äthanol): Starke Endabsorption mit Schulter bei 270 nm ($\lg \epsilon$ 3.39).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ (196.2) Ber. C 85.68 H 6.16

Gef. C 85.37 H 6.16 Mol.-Gew. 197 (osmometr. in Benzol)

Das „Eintopfverfahren“, ausgehend von **1** in Methylchlorid als Solvens, ist nicht zur Synthese von **13** geeignet, da das Methylchlorid der Substitution unterliegt. **5** und Diphenoxy-methan wurden als Produkte isoliert.

Acetoxy-cyclooctatetraen (14): 9.0 g (49 mMol) **5** wurden mit 8.0 g (48 mMol) Silberacetat in 60 ccm Eisessig 3 Stdn. im 80°-Bad erhitzt. Den schwarzen Niederschlag filtrierte man, wusch mit 30 ccm Eisessig und 100 ccm Äther, goß Filtrat und Waschlösung in 200 ccm Wasser, neutralisierte mit Natronlauge und schüttelte mit weiterem Äther aus. Die mit währ. Natriumhydrogencarbonat entsäuerte Ätherphase wurde eingeengt. Der Rückstand enthielt laut Gaschromatogramm (Apiezon L, 3 m, 168°, 2.5 at H_2 , 2.8 l/Stde., Retentionszeiten in Klammern) 50% **14** (6.95 Min.), 25% *trans*- β -Brom-styrol (10.1 Min.), 19% *trans*- β -Acetoxy-styrol (12.4 Min.) und zwei unbekannte Nebenprodukte. Am präparativen Gaschromatographen (Apiezon L, 6 m, 140°, Block 200°, 16 l H_2 /Stde.) wurden 3.10 g (39%) **14** isoliert. Das hellgelbe Öl ging bei 60--63° (Bad)/0.001 Torr über und zeigte n_{D}^{25} 1.5269.

UV (Cyclohexan): Im langwelligen Abfall bei 240 nm ($\lg \epsilon$ 3.7) eine Infexion.

IR (Film): C=O 1750; C=C 1637, 1658; C=O 1208, weitere starke Bande bei 1097/cm.

NMR (CDCl_3): 7 Vinyl-H m mit Signalen bei τ 4.23, 4.42 und 4.55; CH_3 s 7.99.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.51 H 6.17

Methyl-cyclooctatetraen (15)

a) 18.3 g (100 mMol) **5** in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden bei --60° unter N_2 in 3 Stdn. mit 120 ccm 1.15 m äther. *Methylolithium* versetzt. Anschließend wurde die über dunkelgrün nach dunkelbraun verfärbte Lösung noch 5 Stdn. bei --60° gerührt. Bei --20° fügte man portionsweise 100 g Ammoniumchlorid, dann 200 ccm halbgesätt. währ. Ammoniumchlorid zu. Die über Magnesiumsulfat getrocknete organ. Phase befreite man vom Solvens und destillierte 9.2 g **15**; die erneute Feindestillation gab bei 45--50° (Bad)/12 Torr 8.60 g (73%) mit n_{D}^{25} 1.5250 (Lit.¹⁴): Sdp. 84.5°/67 Torr, n_{D}^{25} 1.5249.

IR (Film): C=C 1640, 1654/cm.

NMR (CDCl_3): 7 Vinyl-H s τ 4.27 mit kleiner Schulter bei 4.45, CH_3 s 8.25.

C_9H_{10} (118.2) Ber. C 91.47 H 8.43 Gef. C 91.42 H 8.57

b) 140 mMol **5** wurden mit 190 mMol *Butyllithium* in 350 ccm absol. Äther bei --75° umgesetzt. Dann ließ man mit 230 mMol *Methyljodid* 1 Stde. bei --40° und noch 5 Stdn. bei Raumtemp. reagieren. Nach üblicher Aufarbeitung gewann man aus der bei 38--52°/12 Torr übergehenden Fraktion (4.9 g) über den Silbernitrat-Komplex¹⁴ 3.9 g (24%) **15** mit Sdp.₁₂ 46--47° und n_{D}^{25} 1.5245.

c) Der Suspension von 5.0 g (26 mMol) *Kupfer(I)-jodid* in 100 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren bei --30° 30 ccm 2 m äther. *Methylolithium* zu; der sich zunächst abscheidende eigelbe Niederschlag löste sich wieder auf. In die blaßgelbe Lösung rührte man bei --60° unter N_2 3.00 g (16.4 mMol) **5** in 100 ccm Äther in 1 Stde. ein, wobei sich der gelbe Niederschlag wieder ausschied. Nach weiteren 2 Stdn. bei --60° wurde auf --10° aufgetaut und mit währ. Ammoniumchlorid hydrolysiert. Bei 50--55° (Bad)/12 Torr gingen 1.80 g (93%) **15** mit n_{D}^{25} 1.5248 über.

Katalytische Hydrierung von 15: 1.0 g **15** nahmen in 20 ccm Eisessig beim Schütteln mit 150 mg vorhydriertem Platindioxid in 5 Stdn. 3 Moläquiv. Wasserstoff auf. Nach Aufarbeitung mit währ. Natronlauge/Pentan gingen 0.80 g *Methylcyclooctan* bei 88°/56 Torr über; n_D^{20} 1.4524 (Lit.¹⁴); Sdp. 87—90°/84 Torr).

NMR (CDCl₃): CH₃ d τ 9.10 mit $J = 6.0$ Hz, Ring-H verwaschenes m bei 8.0—9.0.

C₉H₁₈ (126.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 86.17 H 14.48

Phenyl-cyclooctatetraen (16): 9.0 g (63 mMol) *Kupfer(I)-bromid* suspendierte man in 50 ccm absol. Äther und fügte bei —10° 63 ccm 2.0 m äther. *Phenyllithium* zu, wobei eine gelbgrüne Lösung erzielt wurde. In die gerührte Lösung tropfte man bei —30 bis —40° in 1 Stde. 5.4 g (30 mMol) **5** in 50 ccm Äther zu. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte noch 6 Stdn. und arbeitete wie oben mit währ. Ammoniumchlorid auf: 4.30 g rohes **16** mit Sdp._{0.001} 80—90°. Das NMR-Spektrum ließ etwas Biphenyl als Verunreinigung erkennen, das entweder mit dem Phenyllithium eingeschleppt oder durch Halogen-Kupfer-Austausch gebildet wurde (vgl. I. c.²⁰). Die Reinigung über den Silbernitrat-Komplex¹⁸⁾ ergab 3.10 g (58 %) des hellgelben, bei 85—90° (Bad)/0.001 Torr übergehenden Öls mit n_D^{25} 1.6180 (Lit.¹⁸); Sdp._{0.3} 94—95°, n_D^{25} 1.6181). **16** ist gaschromatographisch (Carbowax, 3m, 220°, 2.5 at H₂, 23 Min.) einheitlich.

IR (Film): C=C 1633; Benzolschwingungen 1493, 1598/cm.

NMR (CDCl₃): 5 Phenyl-H m τ ~2.70, 7 Vinyl-H m 3.8—4.2 mit Signalen bei 3.90 und 4.13. Bei —40° zeigt die Vinylregion stärkere Gliederung mit 3 Signalen bei 3.67, 3.85 und 4.02.

C₁₄H₁₂ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.41 H 6.81

[158/71]