

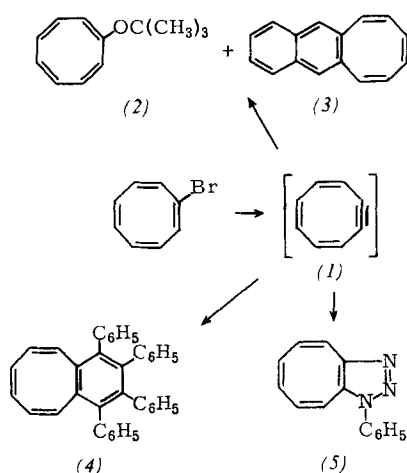
Intermediäres Auftreten von 1,2-Dehydro-cyclooctatetraen

Von Dr. A. Krebs

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

1,2-Dehydro-cyclooctatetraen (1) sollte in Ringspannung und Reaktivität zwischen dem als Zwischenstufe nachgewiesenen, aber nicht isolierbaren 1,2-Dehydrobenzol und dem isolierbaren Cyclooctin [1] stehen.

Nach 70-stündiger Einwirkung einer ätherischen Suspension von Kalium-tert.-butanolat auf Brom-cyclooctatetraen [2] bei Zimmertemperatur war nach der Hydrolyse in der wäßrigen Phase Kaliumbromid in einer Ausbeute von 95 % nachzuweisen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte neben einem in Äther und Benzol unlöslichen, hochschmelzenden, braunen Pulver bei der Destillation tert.-Butoxy-cyclooctatetraen (2), 16 %, $K_p = 37-38^\circ\text{C}/0,05\text{ mm}$, und bei der Chromatographie des Destillationsrückstands mit CCl_4 an Silicagel Naphtho[2,3]cyclooctatetraen (3), 9 %, $F_p = 113-114^\circ\text{C}$.



Der Strukturbeweis für (2) stützt sich auf die Elementaranalyse, das NMR-Spektrum, die saure Hydrolyse zum Cycloocta-1,3,5-trien-7-on, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon [3] isoliert wurde, und die Hydrierung zum tert.-Butoxy-cyclooctan, das auf unabhängigem Wege aus Cyclooctanol synthetisiert wurde. Die Struktur von (3) wurde durch Elementaranalyse, Spektren, insbesondere das NMR-Spektrum, Oxydation (O_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) zu 1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure und unabhängige Synthese des durch Hydrierung aus (3) erhaltenen Cycloocteno[2,3]naphthalins bewiesen.

Das intermediäre Auftreten von 1,2-Dehydro-cyclooctatetraen (1) bei dieser Reaktion wurde durch Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht; führt man die Bromwasserstoff-Abspaltung z. B. in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon oder Phenylazid durch, so erhält man die Addukte (4), $F_p = 241-242^\circ\text{C}$, bzw. (5), $F_p = 67,5-68^\circ\text{C}$, in Ausbeuten von 72 bzw. 38 %. Der Konstitutionsbeweis für die Verbindungen (4) und (5) wurde durch Elementaranalyse, Spektren und Hydrierung zu den entsprechenden bekannten Cyclooctin-Addukten [4] erbracht.

Eingegangen am 6. September 1965 [Z 58]

[1] A. T. Blomquist u. L. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 75, 2153 (1953).

[2] Darstellung: A. C. Cope u. M. Burg, J. Amer. chem. Soc. 74, 168 (1952); G. Schröder, persönliche Mitteilung.

[3] A. C. Cope, S. F. Schaeren u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 76, 1096 (1954).

[4] G. Wittig u. R. Pohlke, Chem. Ber. 94, 3276 (1961).

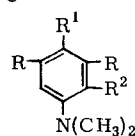
Disubstitution bei der Vilsmeier-Haackschen Aldehydsynthese [*]

Von Prof. Dr. Ch. Grundmann und Judith M. Dean

Mellon Institute, Pittsburgh, Penn. (USA)

Bei der Vilsmeier-Haackschen Aldehydsynthese (Umsetzung von Aromaten mit dem Komplex aus Phosphoroxdichlorid und einem N-formylierten sek. Amin) ist es bisher nicht gelungen, mehr als eine Aldehydgruppe einzuführen [1].

Wir haben gefunden, daß N,N-Dialkylaniline überraschend leicht in Dialdehyde übergeführt werden können. Aus N,N-Dimethylanilin (1) und 2 bis 3 Mol POCl_3 /Dimethylformamid-Komplex [2] erhält man ein Gemisch von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (2) und 4-Dimethylamino-isophthaldialdehyd (3), aus dem sich (3) mit 15 bis 20 % Ausbeute isolieren läßt. Noch leichter wird 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin (4) diformyliert. Unter Bedingungen, bei denen aus (1) ausschließlich (2) entsteht [3], erhält man ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen nicht umgesetztem Amin (4), 4-Dimethylamino-2,6-dimethylbenzaldehyd (5) und 4-Dimethylamino-2,6-dimethyl-isophthaldialdehyd (6). Mit mehr als 2 Mol Formylierungsmittel entsteht der Dialdehyd (6) mit 60 bis 80 % Ausbeute. Die Formylierung führt nur dann zum Monoaldehyd (5), wenn man 1 Mol POCl_3 /DMF-Komplex sehr langsam bei etwa 5°C in 5 bis 10 Mol Amin (4) einträgt.



(1), $R = R^1 = R^2 = \text{H}$

(2), $R = R^2 = \text{H}$, $R^1 = \text{CHO}$

(3), $R = \text{H}$, $R^1 = R^2 = \text{CHO}$

(4), $R = \text{CH}_3$, $R^1 = R^2 = \text{H}$

(5), $R = \text{CH}_3$, $R^1 = \text{CHO}$, $R^2 = \text{H}$

(6), $R = \text{CH}_3$, $R^1 = R^2 = \text{CHO}$

Die Konstitution der Aldehyde (3), (5) und (6) wurde durch NMR-Spektroskopie sichergestellt: (5) zeigt neben den Signalen für die C-Methyl- ($\tau = 7,45$) und N-Methylgruppen ($\tau = 7,00$) nur ein Signal ($\tau = 3,70$) für die zwei aromatischen Protonen und ein (ungespaltenes) Signal für den Aldehyd-Wasserstoff ($\tau = 0,08$). Beide Dialdehyde, (3) und (6), geben je zwei Signale für die Aldehyd-Protonen ($\tau = 0,03$ und $-0,20$, bzw. $\tau = 0,10$ und $-0,28$); (6) gibt außerdem ein aufgespaltenes Signal für die C-Methylgruppen ($\tau = 7,40$ und $7,20$). Für eine Bildung der mit (3) und (6) isomeren 2-Dimethylamino-isophthaldialdehyde ergab sich kein Hinweis; ebenso wenig gelang — selbst unter noch energischeren Bedingungen — die Einführung einer dritten Aldehydgruppe.

4-Dimethylamino-isophthaldialdehyd (3) [4]

Zu Dimethylformamid (81,2 g) und POCl_3 (50,0 g) gibt man N,N-Dimethylanilin (12,1 g), erhitzt unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 16 Std. auf 60 bis 65°C , gießt auf Eis (600 g) und fügt bei maximal 15°C 150 ml 33-proz. NaOH zu. Nach mehrstündigem Stehen bei 0°C wird der aus (2) und (3) bestehende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet (11,3 g). Durch erschöpfende Äther-Extraktion der Mutterlauge und Verdampfen des Äthers erhält man weitere 3,5 g. Zur Abtrennung von (2) wird mit Wasserdampf destilliert, bis eine Probe des Destillats bei 0°C keine Kristalle von (2) mehr abscheidet. Aus der verbleibenden wäßrigen Lösung (100 ml) scheiden sich beim Abkühlen auf 0°C 3,4 g roher Dialdehyd (3) ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ligroin wird (3) in gelblichen, verfilzten Nadeln rein erhalten. $F_p = 72^\circ\text{C}$; Ausb.: 2,4 g = 14 %.

4-Dimethylamino-2,6-dimethylbenzaldehyd (5):

Ein Gemisch aus POCl_3 (15,6 g) und Dimethylformamid (30,0 g) gibt man tropfenweise unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 5 bis 10°C im Verlauf von 4 Std. zu 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin (75,5 g) und läßt 16 Std. bei

25 bis 30 °C stehen. Das Gemisch wird dann mit Eis (300 g) zersetzt, mit 33-proz. NaOH (75 ml) alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wird überschüssiges (4) abdestilliert (56,6 g; Kp = 61–62 °C/0,2 Torr). Durch einmaliges Umkristallisieren des Rückstands aus Ligroin erhält man (5) in dicken, fast farblosen Platten. Fp = 83 °C. Ausb.: 12,5 g (69 %).

Eingegangen am 15. September 1965 [Z 60]

[*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch Public Health Service Research Grant CA 07272-02 des National Cancer Institute, Bethesda, Maryland (USA).

[1] Die einzige Ausnahme – die sich allerdings auf ein pseudoaromatisches System bezieht – scheint die Darstellung von Azulen-1,3-dialdehyd zu sein: K. Hafner u. C. Bernhard, Angew. Chem. 69, 533 (1957); Liebigs Ann. Chem. 625, 108 (1959).

[2] Im Prinzip läßt sich auch N-Formyl-N-methylanilin verwenden, doch bereitet die Trennung der basischen Aldehyde vom N-Methylanilin Schwierigkeiten.

[3] Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 331 (1963).

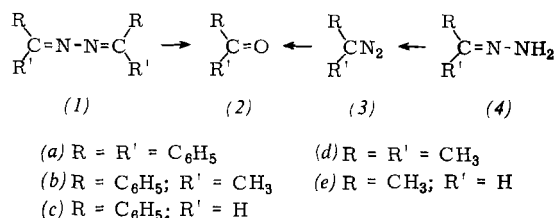
[4] Entsprechend erhält man (6), Fp = 79 °C, mit einer Ausbeute von 81 %. Wasserdampfdestillation des Rohprodukts ist hier unnötig.

Bildung von Carbonylverbindungen aus Azinen oder Hydrazonen mit aktivem Mangandioxyd

Von Priv.-Doz. Dr. G. Maier und cand. chem. U. Heep

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

2,5-Diphenyl-3,4-diazanorcaradien gibt mit gefälltem, aktivem Mangandioxyd (E. Merck, Darmstadt) cis-1,2-Dibenzoylcyclopropan und Stickstoff [1]. Wir haben diese Reaktion auf ihre allgemeine Anwendbarkeit geprüft und dabei gefunden, daß sich die Azine (1a) bis (1e) bei Raumtemperatur durch Rühren mit einem Überschuß an Mangandioxyd in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff glatt und quantitativ in die Carbonylverbindungen (2) überführen lassen.



Auch die Hydrazone (4a) bis (4d) haben wir untersucht. Während die Azine relativ langsam (Reaktionsdauer 2 Std. bis 14 Tage) gespalten werden, reagieren die Hydrazone unter den gleichen Bedingungen leicht (innerhalb weniger Stunden) und ebenfalls quantitativ zu den Carbonylverbindungen (2). Dabei werden intermediär die Diazoverbindungen (3) gebildet, die sich spektroskopisch nachweisen lassen. 9-Fluorenon-hydrazone wird analog über 9-Diazofluoren in 9-Fluorenol übergeführt.

Die Carbonylverbindungen (2) bilden sich direkt aus den Diazoverbindungen (3) durch Austausch des Stickstoffs gegen Sauerstoff, auch Diphenyldiazomethan liefert quantitativ Benzophenon. Die Tatsache, daß aus dem Hydrazone des Acetons ausschließlich Aceton entsteht, beweist, daß Alkohole nicht Zwischenprodukte sein können. Andernfalls müßte Isopropanol gebildet werden, das unter den Reaktionsbedingungen beständig ist.

Das Dihydrazone des Benzils ergibt innerhalb 30 min quantitativ Tolan, aber kein Benzil. Auch das Monohydrazone des Benzils liefert kein Benzil, da α-Diazoketone (z. B. Diazoacetophenon) – übrigens auch Diazoessigester – ihren Stickstoff nicht gegen Sauerstoff austauschen. Das erklärt auch, warum bei der Oxydation der Monohydrazone von α,β-Dioxo-Verbindungen mit Mangandioxyd Diazoketone isoliert werden können [2].

Eingegangen am 15. September 1965 [Z 62]

[1] G. Maier, Chem. Ber. 98, 2438 (1965).

[2] S. Hauptmann, M. Kluge, K.-D. Seidig u. H. Wilde, Angew. Chem. 77, 678 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 688 (1965).

Carbonsäuresynthesen mit 1,1-Dichloräthylen

Von Dr. K. Bott

Forschungslaboratorien
der Chemische Werke Hüls AG., Marl

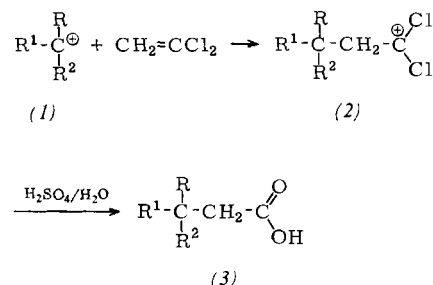
Die Umsetzung von Carbinolen, Carbinolestern oder formal aus Carbinolen durch Wasserabspaltung entstandenen Olefinen mit 1,1-Dichloräthylen in 80- bis 100-proz. Schwefelsäure führt zu substituierten Propionsäuren (3). Durch Bortrifluorid wird die bei 0 bis 15 °C ablaufende Reaktion stark beschleunigt und liefert besonders dann gute Ausbeuten, wenn sich aus den eingesetzten Carbinolen oder Olefinen leicht Carbonium-Ionen bilden können.

Carbinol, Ester oder Olefin	Produkt (3)	Ausb. [%] an (3)
Norbornen	exo-Norbornylessigsäure	72
1-Hydroxyadamantan	1-Adamantylessigsäure [1]	93
1-Bromadamantan	1-Adamantylessigsäure	86
α-Phenyläthanol	β-Methylhydrozimtsäure; höhermolekulare Carbonsäuren [a]	50
		20–25
Benzhydrol	β-Phenylhydrozimtsäure	71
tert.-Butylchlorid	β,β-Dimethylbuttersäure [b]	78
tert.-Butanol	β,β-Dimethylbuttersäure	79
Isobuten	β,β-Dimethylbuttersäure	75

[a] Diese Säuren (Struktur noch nicht aufgeklärt) entstehen wahrscheinlich durch Styrol-Oligomerisierung.

[b] Diisobutylen (Dimerisierungsprodukt des Isobutens, hauptsächlich 2,4,4-Trimethyl-1- und -2-penten) und Isobutanol bilden nur tert-Butylessigsäure.

Das Prinzip der Carbonsäuresynthese besteht in der Addition eines Carbonium-Ions (1) an 1,1-Dichloräthylen zu (2), das anschließend zur Carbonsäure (3) verseift wird.



Eingegangen am 15. September 1965 [Z 61]

[1] H. Stetter, M. Schwarz u. A. Hirschhorn, Chem. Ber. 92, 1630 (1959).