

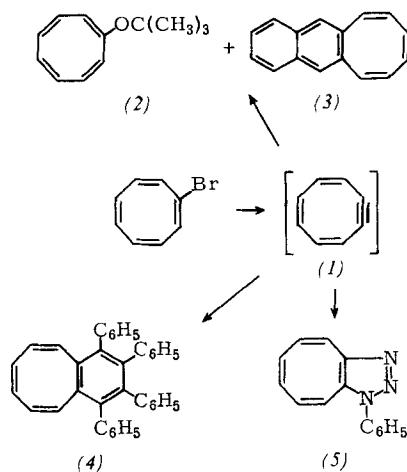
Intermediäres Auftreten von 1,2-Dehydro-cyclooctatetraen

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 %, $K_p = 37\text{--}38\text{ }^\circ\text{C}/0,05\text{ mm}$, und bei der Chromatographie des Destillationsrückstands mit CCl_4 an Silicagel Naphtho[2,3]cyclooctatetraen (*3*), 9 %, $F_p = 113\text{--}114\text{ }^\circ\text{C}$.



Der Strukturbeweis für (*2*) stützt sich auf die Elementaranalyse, das NMR-Spektrum, die saure Hydrolyse zum Cyclocta-1,3,5-trien-7-on, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazone [*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-Benzotetracarbonsäure 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*), $F_p = 241\text{--}242\text{ }^\circ\text{C}$, bzw. (*5*), $F_p = 67,5\text{--}68\text{ }^\circ\text{C}$, 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).

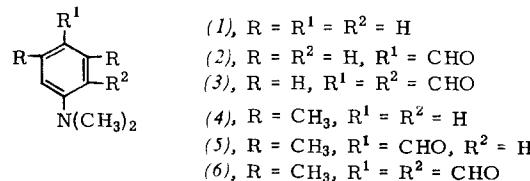
Disubstitution bei der Vilsmeye-Haackschen Aldehydsynthese [*]

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

Mellon Institute, Pittsburgh, Penn. (USA)

Bei der Vilsmeye-Haackschen Aldehydsynthese (Umsetzung von Aromaten mit dem Komplex aus Phosphoroxydchlorid 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 $\text{POCl}_3/\text{Dimethylformamid-Komplex}$ [*2*] erhält man ein Gemisch von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (*2*) und 4-Dimethylamino-isophthalodialdehyd (*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-isophthalodialdehyd (*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 $\text{POCl}_3/\text{DMF-Komplex}$ sehr langsam bei etwa $5\text{ }^\circ\text{C}$ in 5 bis 10 Mol Amin (*4*) einträgt.



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 Aldehydwasserstoff ($\tau = 0,08$). 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-isophthalodialdehyde ergab sich kein Hinweis; ebensowenig gelang – selbst unter noch energischeren Bedingungen – die Einführung einer dritten Aldehydgruppe.

4-Dimethylamino-isophthalodialdehyd (*3*) [4]

Zu Dimethylformamid (81,2 g) und POCl_3 (50,0 g) gibt man N,N-Dimethylanilin (12,1 g), erhitzt unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß 16 Std. auf 60 bis $65\text{ }^\circ\text{C}$, gießt auf Eis (600 g) und fügt bei maximal $15\text{ }^\circ\text{C}$ 150 ml 33-proz. NaOH zu. Nach mehrstündigem Stehen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $0\text{ }^\circ\text{C}$ keine Kristalle von (*2*) mehr abscheidet. Aus der verbleibenden wäßrigen Lösung (100 ml) scheiden sich beim Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ 3,4 g roher Dialdehyd (*3*) ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ligroin wird (*3*) in gelblichen, verfilzten Nadeln rein erhalten. $F_p = 72\text{ }^\circ\text{C}$; 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 Röhren und Feuchtigkeitsausschluß bei 5 bis $10\text{ }^\circ\text{C}$ im Verlauf von 4 Std. zu 3,5-Dimethyl-N,N-dimethylanilin (75,5 g) und läßt 16 Std. bei