

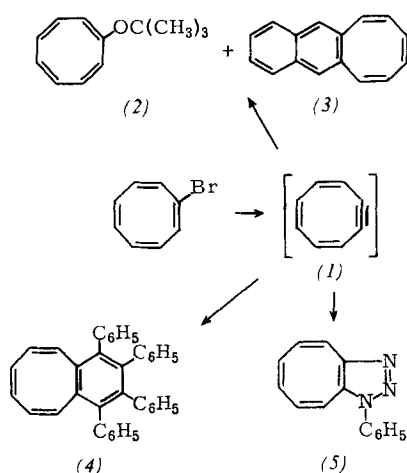
Intermediäres Auftreten von 1,2-Dehydro-cyclooctatetraen

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).

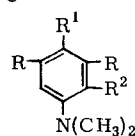
Disubstitution bei der Vilsmeier-Haackschen Aldehydsynthese [*]

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