

Spitze des Moleküliions ($m/e = 398$) in vergleichbarer Intensität die Spitze der Molekülhälfte ($m/e = 199$)^[8].

Eingegangen am 19. Oktober 1965 [Z 90]

[1] IX. Mitteilung zur Chemie nucleophiler Carbene. — VIII. Mitteilung: H.-W. Wanzlick, B. Lachmann u. E. Schikora, Chem. Ber. 98, 3170 (1965).

[2] J.-J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France 1964, 119.

[3] H.-W. Wanzlick u. H.-J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

[4] H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964); siehe auch H. Quast u. E. Frankenfeld, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 691 (1965).

[5] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilaule, R. Baralle u. C. Gaurat, Bull. Soc. chim. France 1964, 2857.

[6] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958), dort Formel V; 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964).

[7] Wir danken Dr. H. Rehling (Farbwerke Hoechst) für die Messungen.

[8] Vgl. H. Prinzbach, H. Berger u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 77, 453 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptans

Von Prof. Dr. H. Musso und Dipl.-Chem. K. Naumann

Chemisches Institut der Universität Marburg und
Chemisches Institut der Ruhr-Universität Bochum^[1]

Versuche zur Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptans (Norpins) (14) waren bisher erfolglos^[2]. Um die 1,4-Wechselwirkung in der Wannenform des Cyclohexans studieren zu können, haben wir diese Verbindung jetzt auf folgende Wege dargestellt:

Methoxymethyl-malonsäurediäthylester wird mit LiAlH_4 zum 2-Methoxymethyl-1,3-propandiol (1) ($K_p = 139^\circ\text{C}/12$ Torr, 59 %) reduziert, dessen Ditosylat (2) ($F_p = 166^\circ\text{C}$, 81 %) nach der Methode von Buchta^[3] mit Malonsäurediäthylester 3-Methoxymethylcyclobutan-1,1-dicarbonsäurediäthylester (3) ($K_p = 97\text{--}99^\circ\text{C}/0,7$ Torr, 63 %) ergibt. Die durch Verseifen erhaltene Säure (4) ($F_p = 123^\circ\text{C}$, 100 %) decarboxyliert beim Erhitzen auf 160°C , wobei ein Gemisch aus cis- und trans-3-Methoxymethylcyclobutan-1-carbonsäure (5) ($K_p = 140^\circ\text{C}/11$ Torr, 93 %) anfällt, in dem nach dem Gaschromatogramm der Methylester die cis-Säure mit 55 % überwiegt. Mit Bromwasserstoff erhält man aus (5) ein Gemisch von cis- und trans-3-Brommethylcyclobutan-1-carbonsäure (6) ($K_p = 100^\circ\text{C}/0,8$ Torr, 65 %)^[4]. Mit Silber-

oxid geht die cis-Säure (6) leicht in das bicyclische Lacton (7) ($F_p = 75^\circ\text{C}$) über, das sich mit 63 % Ausbeute isolieren läßt. Bei der Reduktion von (7) mit LiAlH_4 entsteht cis-1,3-Dihydroxymethylcyclobutan (8) ($K_p = 92^\circ\text{C}/1$ Torr, 79 %), das sich analog auch aus cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäureanhydrid (15)^[5] darstellen läßt. Das Ditosylat (9)^[5a] ($F_p = 79^\circ\text{C}$, 71 %) von (8) wird wieder mit Malonester zum Norpinan-3,3-dicarbonsäurediäthylester (10) ($K_p = 98^\circ\text{C}/1$ Torr, 54 %) umgesetzt, und die entsprechende Säure (11) ($F_p = 172^\circ\text{C}$, 89 %) zur Norpinan-3-carbonsäure (12) ($F_p = 48^\circ\text{C}$, 99 %) decarboxyliert. (12) läßt sich mit Bleitetraacetat, Jod und Licht^[6] in 3-Jodnorpinan (13) ($K_p = 210^\circ\text{C}$, Rohausbeute 90 %) umwandeln, in dem das Jod reaktiv entfernt wird. Mit LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran ist die Enthalogenierung nicht vollständig, Lithium in tert.-Butanol oder Wasserstoff über Raney-Nickel in Gegenwart von Triäthylamin aber liefern ein jodfreies Produkt aus dem gaschromatographisch^[7] Bicyclo[3.1.1]heptan (Norpinan) (14) in Form von angenehm riechenden, farblosen Kristallen ($F_p = 54^\circ\text{C}$) abgetrennt wird. Die Retentionszeiten im Gaschromatogramm^[8] betragen: n-Pentan 3,5, Norbornan 5,3, (14) 5,7 min.

Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 94]

[1] Derzeitige Anschrift: Marburg, Bahnhofstraße 7.

[2] S. Beckmann u. O. S. Ling, Chem. Ber. 94, 1899 (1961); 97, 2407 (1964).

[3] E. Buchta u. K. Geibel, Liebigs Ann. Chem. 648, 36 (1961); E. Buchta u. W. Theuer, Liebigs Ann. Chem. 666, 81 (1963); E. Buchta u. S. Billenstein, Naturwissenschaften 51, 383 (1964).

[4] Die Säure (6) wurde bereits von K. B. Wiberg, D. S. Connor u. G. M. Lampman, Tetrahedron Letters 1964, 531, erhalten aber nicht näher charakterisiert.

[5] E. R. Buchmann u. D. H. Deutsch, Techn. Rep. Calif. Inst. Technol. 1951, 120.

[5a] Anmerkung bei der Korrektur: (8) und (9) sind inzwischen auch von N. L. Allinger u. L. A. Tushaus, J. org. Chemistry 30, 1945 (1965), über (15) dargestellt worden.

[6] D. H. R. Barton u. E. P. Serebryakov, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 309.

[7] Präparativ: Wilkens Autoprep, Säule SE 30, 103°C , H_2 .

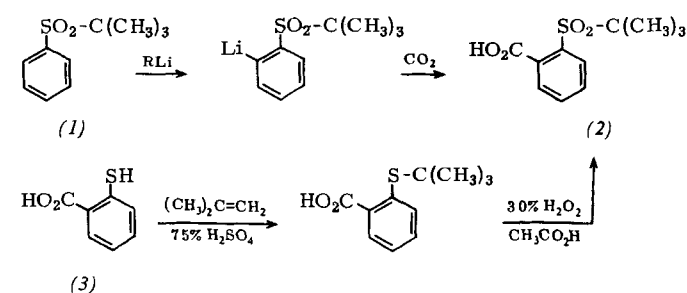
[8] Analytisch: Perkin-Elmer F 6, Säule 1 G 1, 90°C , N_2 .

Synthese von 1-Alkyl-2,6-dilithiumbenzol und von 2-Alkylisophthalsäuren

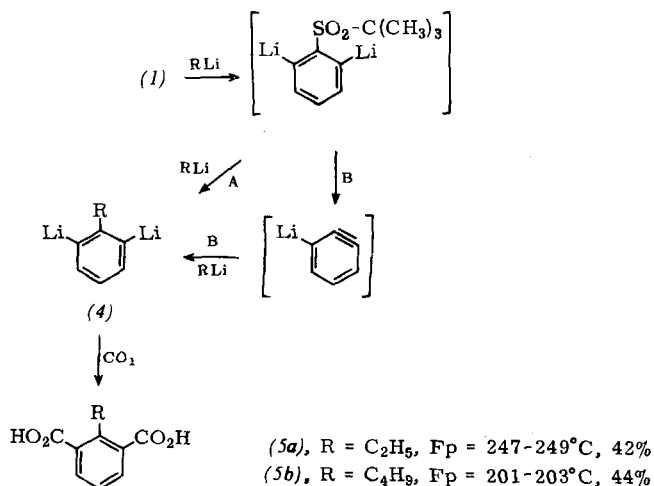
Von Dr. F. M. Stoyanovitsch und Prof. Dr. B. P. Fedorov

N.D.Zelinski-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

Metalliert man tert.-Butylphenylsulfon (1) in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) bei -60°C im Verlauf von 8 bis 10 Std. mit einem Überschuß an Alkylolithium oder bei -10°C im Verlauf von 3 Std. mit einem Mol Alkylolithium und carbonisiert anschließend, so entsteht mit 40 bis 45 % Ausbeute 2-(tert.-Butylsulfonyl)-benzoesäure (2). Die Struktur der Säure wurde durch Synthese aus 2-Mercaptobenzenoesäure (3) bewiesen.



Läßt man einen Überschuß (3 Mol und mehr) an Alkyl-lithium (Alkyl = Äthyl oder Butyl) 15 bis 20 Std. bei 20 °C auf (1) einwirken, so wird die tert.-Butylsulfonylgruppe abgespalten, und es bildet sich 1-Alkyl-2,6-dilithiumbenzol (4), das sich bei der Carbonisierung durch Bildung der bisher unbekannten 2-Alkylisophthalsäuren (5) zu erkennen gibt.



Die Säuren (5) sind sehr beständig, lassen sich aus heißer konz. HNO₃ kristallisieren und sublimieren ohne Zersetzung bei 200 bis 220 °C/1 Torr. Ihre Struktur wurde durch Oxidation von (5a) mit konz. HNO₃ (Bombenrohr, 160 bis 180 °C, 5 Std.) zu Hemimellithsäure [1] bewiesen.

Die Bildung der Säuren (5) kann durch nucleophile Substitution der tert.-Butylsulfonylgruppe (Weg A) oder durch intermediäre Bildung von 3-Lithium-1,2-dehydrobenzol (Weg B) erklärt werden.

Eingegangen am 20. Oktober 1965 [Z 92]

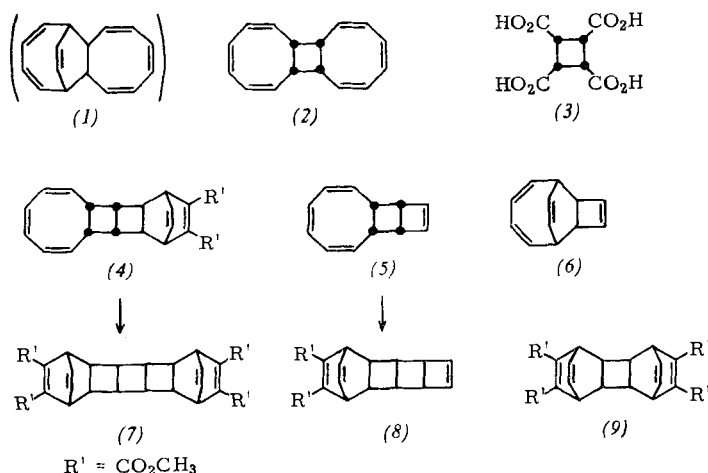
[1] C. Graebe u. M. Leonhardt, Liebigs Ann. Chem. 290, 217 (1896).

Die Struktur des dimeren Cyclooctatetraens, Fp = 53 °C

Von Priv.-Doz. Dr. G. Schröder und cand. chem. W. Martin

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Beim Erhitzen von Cyclooctatetraen auf 100 °C entstehen zwei Dimere C₁₆H₁₆ mit den Schmelzpunkten 53 und 76 °C [1,2]. Nach 68 Std. betragen die Ausbeuten jeweils ca. 40 %, bezogen auf umgesetztes Cyclooctatetraen (ca. 25 %). Die von Jones vorgeschlagene Struktur (1) für C₁₆H₁₆, Fp = 53 °C, ist unzutreffend und muß durch (2) ersetzt werden.



Bei der katalytischen Hydrierung absorbiert C₁₆H₁₆, Fp = 53 °C, 6 Mol Wasserstoff. Die Ozonolyse von C₁₆H₁₆, Fp = 53 °C, in 90-proz. Essigsäure und Nachoxidation mit Perhydrol führen zur bekannten [3] all-cis-Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäure (3) [45 % Ausbeute, Fp = 215 °C (Zers.)]. Der oxidative Abbau beweist das Vorliegen eines all-cis-substituierten Cyclobutanringes (2).

C₁₆H₁₆, Fp = 53 °C, reagiert in siedendem Benzol mit einem Molekül Acetylendicarbonsäuredimethylester zu C₂₂H₂₂O₄ (70 % Ausb.), Fp = 140 °C [4]. Die UV- und NMR-Spektren dieser Verbindung stehen mit der Struktur (4) in Einklang [5]. Beim Erhitzen auf ca. 150 °C zerfällt (4) [6] in Phthalsäuredimethylester und einen flüssigen Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₂ (A), 70 % Ausb., Fp = 8-11 °C, dem wir die Struktur (5) zuordnen. Bei der katalytischen Hydrierung bildet sich daraus unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff C₁₂H₂₀. Das UV-Spektrum von C₁₂H₁₂ (A) zeigt ein Maximum bei 258 mμ (ε = 1300) in n-Hexan; das NMR-Spektrum besteht aus einem Pseudo-Singulett bei τ = 3,66, einem scharfen Singulett bei τ = 4,39 und zwei Multipletts zentriert um τ = 6,54 und τ = 6,73 mit den relativen Intensitäten 2:6:2:2. Ozonabbau von C₁₂H₁₂ (A) und Nachoxidation mit Peressigsäure führen wiederum zu (3) (34 %).

Beim Erwärmen auf ca. 120 °C (24 Std.) entstehen aus C₁₂H₁₂ (A) zu etwa gleichen Teilen Benzol und ein isomerer Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₂ (B), für den wir die Struktur (6) vorschlagen. Diese Verbindung nimmt bei der katalytischen Hydrierung 4 Mol Wasserstoff auf und gibt C₁₂H₂₀, Fp = 35-36 °C. Das UV-Spektrum von C₁₂H₁₂ (B) in n-Hexan zeigt Maxima bei 280 mμ (ε = 2700), 268,5 mμ (5000) und 258,5 mμ (4600). Das NMR-Spektrum enthält ein Multiplett zentriert um τ = 4,4, ein Singulett bei τ = 6,80 und ein Pseudo-Triplett bei τ = 7,38 (8:2:2).

Mit Acetylendicarbonsäureester reagiert (4) bei 80 °C zum Diaddukt C₂₈H₂₈O₈, Fp = 162-163 °C (46 % Ausb.). Beim Erhitzen auf ca. 150 °C zerfällt diese Verbindung in Phthalsäuredimethylester und Cyclooctatetraen. Die UV- und NMR-Spektren von C₂₈H₂₈O₈ stehen mit der Struktur (7) in Einklang [7]. Bei ca. 70 °C entsteht aus (5) und Acetylendicarbonsäureester C₁₈H₁₈O₄ (17 %), Fp = 112-114 °C. Beim Erhitzen auf 140-160 °C zerfällt dieses Addukt in Phthalsäuredimethylester und Cyclooctatetraen. UV- und NMR-Spektren sprechen für die Struktur (8) für C₁₈H₁₈O₄ [7]. Aus (2), (4), (5), (7) und (8) erhält man mit überschüssigem Acetylendicarbonsäuredimethylester bei 100-120 °C das gleiche Endprodukt, C₂₄H₂₄O₈, Fp = 196-198 °C. Beim Erhitzen auf 230 °C zerfällt diese Verbindung in Phthalsäureester und ein nicht identifiziertes Gas. UV- und NMR-Spektren sind mit der Struktur (9) für C₂₄H₂₄O₈ in Einklang [8].

Eingegangen am 6. November 1965 [Z 99]

[1] W. O. Jones, Chem. and Ind. 1955, 16.

[2] a) G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964). - b) G. Schröder: Cyclooctatetraen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1965.

[3] a) G. W. Griffin u. D. F. Weber, J. Amer. chem. Soc. 82, 6417 (1960). - b) R. Criegee u. W. Funke, Chem. Ber. 94, 2358 (1961). - c) M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 97, 382 (1964). - Verbindung (3) wurde an Hand einer authentischen Probe identifiziert, die uns von Prof. Criegee zur Verfügung gestellt wurde.

[4] B. Flügel, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1964.

[5] Der Diels-Alder-Reaktion geht hier eine Valenzisomerisierung im Cyclooctatrien voraus. Analoges Verhalten zeigt Cyclooctatrien selbst: A. C. Cope, A. C. Haven, F. C. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

[6] Der Zerfall erfolgt nach dem Alder-Rickert-Schema.

[7] Nach dem Alder-Rickert-Schema sollten bei der Pyrolyse von (7) und (8) neben Phthalsäuredimethylester Tricyclo-[4.2.0.0^{2,3}]octa-3,7-dien entstehen. Dieser Tricyclus ist thermolabil und valenzisomerisiert leicht zum Cyclooctatetraen [3c].

[8] Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Photolyse von (2) in Äther entsteht in guten Ausbeuten eine tiefdunkelrote, kristalline Verbindung (Fp = 88-90 °C), deren NMR-Spektrum nur aus einem scharfen Singulett (τ = 3,19) besteht. Mit der Strukturklärung dieser Substanz sind wir beschäftigt.