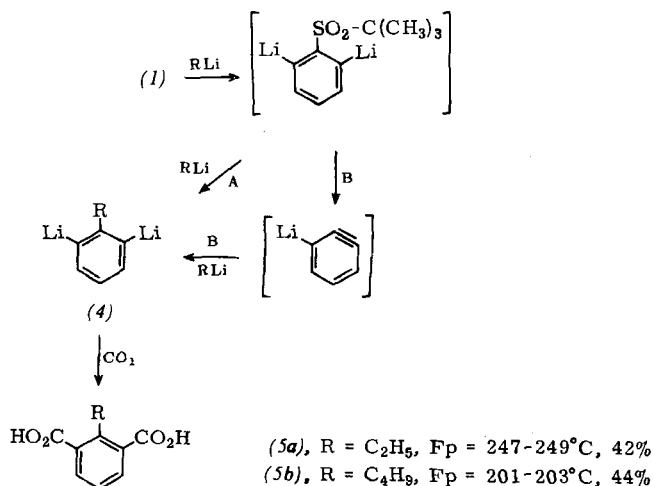


Läßt man einen Überschuß (3 Mol und mehr) an Alkyl-lithium (Alkyl = Äthyl oder Butyl) 15 bis 20 Std. bei 20 °C auf (1) einwirken, so wird die tert.-Butylsulfonylgruppe abgespalten, und es bildet sich 1-Alkyl-2,6-dilithiumbenzol (4), das sich bei der Carbonisierung durch Bildung der bisher unbekannten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

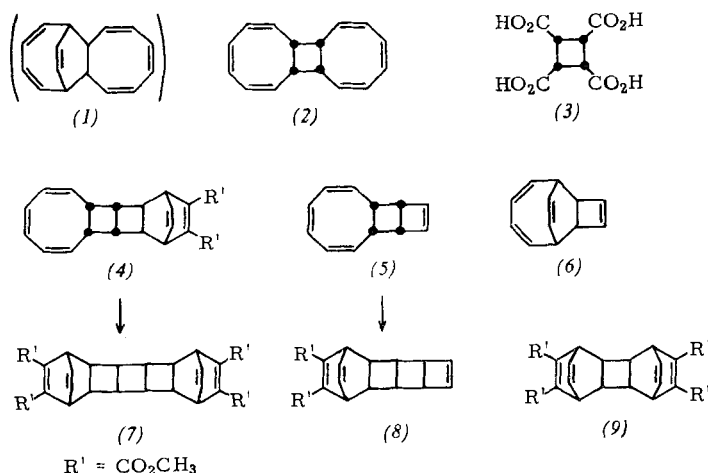
[1] C. Graebe u. M. Leonhardt, Liebigs Ann. Chem. 290, 217 (1896).

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.