

hervor^[4]. Das Vorkommen selbst geringer Mengen solch extrem potenter carcinogener Nitrosamine^[3] in handelsüblichen Aminen macht daher – besonders wegen der Flüchtigkeit dieser Stoffe – einen Schutz bei der Handhabung notwendig. Weiterhin können bei Reaktionen mit solchen Aminen die Nitrosamine als Sekundär-Verunreinigungen in die Produkte, z. B. Arzneimittel und Pestizide^[5], eingeschleppt werden. Sicherheitsvorkehrungen erscheinen daher dringend geboten. Die Untersuchung der Ursachen dieser Nitrosamin-Verunreinigung sollte auch zu ihrer Verminderung oder Eliminierung führen.

Eingegangen am 8. März 1978 [Z 949]

CAS-Registry-Nummern:

Amine in Tabelle 1 (von oben nach unten): 124-40-3 / 506-59-2 / 109-89-7 / 142-84-7 / 108-18-9 / 111-92-2 / 110-96-3 / 2050-92-2 / 143-16-8 / 110-89-4 / 123-75-1 / 121-44-8.

- [1] G. Eisenbrand, C. Janzowski, J. Kann, B. Spiegelhalder, R. Preußmann, 5. Int. Meet. Analysis and Formation of *N*-Nitroso Compounds, Durham, N.C. 1978; IARC Sci. Publ., im Druck.
- [2] D. H. Fine, F. Ruseh, D. Lieb, D. P. Rounbehler, Anal. Chem. 47, 1188 (1975).
- [3] H. Druckrey, R. Preußmann, S. Ivankovic, D. Schmäh, Z. Krebsforsch. 67, 103 (1967); R. Preußmann: Handbuch der allgemeinen Pathologie, Bd. VI/6, Springer, Berlin 1975, S. 421; P. N. Magee, R. Montesano, R. Preußmann: Chemical Carcinogens, Am. Chem. Soc. Monograph No. 173, Washington 1976, S. 491.
- [4] U. Mohr, J. Hilfrich, J. Nat. Cancer Inst. 49, 1729 (1972).
- [5] S. Cohen, G. Zweig, W. Boutayan, 5. Int. Meet. Analysis and Formation of *N*-Nitroso Compounds, Durham, N.C. 1978; IARC Sci. Publ., im Druck.

Einfache Herstellung von Cyclooctatetraen aus 1,5-Cyclooctadien durch Metallierung und Oxidation

Von Wolfgang Gausing und Günther Wilke^[*]

Die Metallierung von Olefinen gewinnt an Interesse, insbesondere sei hier die Bildung des Trimethylenmethan-Dianions aus Isobuten^[11] sowie des Cycloheptatrienyl-Trianions aus verschiedenen C₇-Di- und Triolefinen^[21] erwähnt. 1,4-Cyclooctadien wird durch Lithiierung und Protopolyse in Bicyclo[3.3.0]oct-2-en umgewandelt^[31].

Wir berichten nun über die Metallierung von 1,5-Cyclooctadien (1), 1,3-Cyclooctadien (2), 1,3,5-Cyclooctatrien (4) und dessen 1,3,6-Isomer (5). Zu erwarten war, daß das 1,5-Dien (1) mit *n*-Butyllithium-Tetramethylmethylenediamin^[4] (BuLi-TMEDA) im Verhältnis 1:1 zum Allyl-Anion (3) reagiert. Bei der Protopolyse des Produktes erhielten wir jedoch neben (1) und seinen Isomeren auch die Triene (4) und (5) sowie Wasserstoff. Offensichtlich enthielt das Produkt Li₂(C₈H₈)^[5a] und LiH.

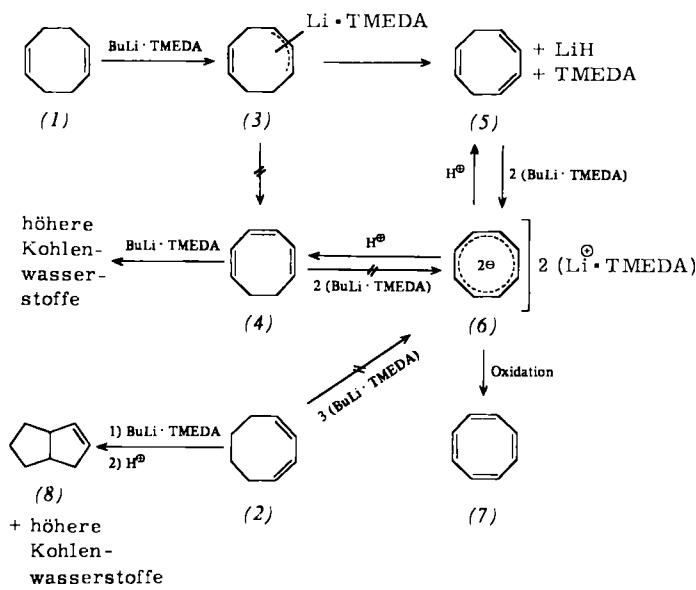
Setzt man (1) mit BuLi-TMEDA im Verhältnis 1:3 um, so bilden sich praktisch quantitativ LiH und kristallines Li₂(C₈H₈)·2TMEDA (6), das bei der Oxidation mit CdCl₂^[5b] in 90–95 % Ausbeute (bezogen auf (1)) Cyclooctatetraen (7) ergibt^[6].

Um diesen neuen Syntheseweg zum Cyclooctatetraen für präparative Zwecke zu vereinfachen, haben wir auch andere Metallierungs- und Oxidationsmittel probiert. Als besonders geeignet erwies sich im ersten Schritt die Umsetzung von (1) mit Phenylnatrium in Gegenwart von TMEDA und im zweiten die Oxidation mit trockenem Sauerstoff. Neben (7)

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dipl.-Chem. W. Gausing
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

entsteht dabei ein Gemisch von Natrium-peroxid und -hyperoxid^[7].

Zur Klärung des Reaktionsablaufs trugen die Ergebnisse der Umsetzungen von (2), (4) und (5) mit *n*-Butyllithium bei: Unter gleichen Bedingungen lassen sich weder 1,3-Cyclooctadien noch 1,3,5-Cyclooctatrien in nennenswertem Ausmaß in (6) überführen, während 1,3,6-Cyclooctatrien glatt in diesem Sinne reagiert; (2) und (4) addieren das BuLi-Reagens, daneben entsteht aus (2) auch Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (8). Dies läßt darauf schließen, daß (1) mit BuLi-TMEDA zunächst (3) bildet, das unter Abspaltung von LiH und TMEDA in (5) übergeht. Zweifache Metallierung von (5) ergibt das Zwischenprodukt (6).



Arbeitsvorschrift

Zu 0.31 mol C₆H₅Na^[8] in 150 ml oleinfreiem Pentan und 95 ml TMEDA gibt man 12 ml (10.6 g, 98 mmol) (1) und röhrt 20 h unter Rückfluß. Anschließend leitet man während ca. 24 h bei –5°C einen schwachen Strom von trockenem O₂ über das gut gerührte Gemisch. Nach Filtration^[7] wird die Lösung im Vakuum destilliert, mit 5 N HCl von TMEDA befreit, neutralisiert und getrocknet. Bei der GC-Analyse findet man, bezogen auf das quantitativ umgesetzte (1), 1.5 % (163 mg, 1.5 mmol) (8) und 78.5 % (8 g, 76.9 mmol) (7). Der restliche Anteil von (1) ist im Destillationsrückstand als Oligomerisationsprodukt enthalten.

Eingegangen am 14. März 1978 [Z 959]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 111-78-4 / (2): 1700-10-3 / (4): 1871-52-9 / (5): 3725-30-2 / (7): 629-20-9 / (8): 5549-09-7.

- [1] J. Klein, A. Medlik, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 275.
- [2] J. J. Bahl, R. B. Bates, W. A. Beavers, C. R. Launer, J. Am. Chem. Soc. 99, 6126 (1977).
- [3] R. B. Bates, D. A. McCombs, Tetrahedron Lett. 1969, 977.
- [4] Vgl. A. W. Langer, Adv. Chem. Ser. 130, 1 (1974).
- [5] a) T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 82, 3784 (1960); b) T. A. Antkowiak, H. Shechter, ibid. 94, 5361 (1972).
- [6] Wie kürzlich beschrieben, kann (1) durch Umsetzung mit Kalium und nachfolgende Oxidation in schlechter Ausbeute in (7) umgewandelt werden: W. J. Evans, A. L. Wayda, C.-W. Chang, W. M. Cwirla, J. Am. Chem. Soc. 100, 333 (1978).
- [7] Vorsicht! NaO₂ zerstellt sich bei Einwirkung von Wasser spontan unter O₂-Entwicklung. In trockenem Zustand sind die Filtrationsrückstände wärme- und stoßempfindlich.
- [8] J. F. Nobis, L. F. Moormeier, Ind. Eng. Chem. 46, 539 (1954).