

MANUEL FINKELSTEIN \*)

# NOTIZ ÜBER DIE OXYDATION VON CYCLOOCTATETRAEN MIT BLEITETRAACETAT UND IHRE BEEINFLUSSUNG DURCH BORFLUORID

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 1. Juli 1957)

Aus neueren Untersuchungen über Oxydationen mit Bleitetraacetat<sup>1)</sup> wurde der Schluß gezogen, daß dieses Oxydationsmittel häufig als elektrophiles Reagenz auf organische Verbindungen einwirkt. Trifft diese Annahme zu, dann sollten derartige Reaktionen durch Anwesenheit von Friedel-Crafts-Katalysatoren in ihrer Geschwindigkeit, vielleicht auch in ihrer Richtung zu beeinflussen sein. Mit Borfluorid z. B. sollte die Konzentration an  $\text{Pb}(\text{OAc})_3^{\oplus}$ -Ionen entsprechend folgender Gleichung stark erhöht werden:



Ein Einfluß von  $\text{BF}_3$  auf Reaktionen mit Quecksilber(II)-acetat wurde übrigens schon von G. F. WRIGHT<sup>2)</sup> und Mitarbb. gefunden.

Als Untersuchungsobjekt wurde Cyclooctatetraen gewählt. Da über sein Verhalten gegenüber Bleitetraacetat noch nichts bekannt war, wurde zunächst die unkatalysierte Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

In Eisessiglösung begann die Umsetzung bei 60–70° und führte in 38-proz. Ausbeute zu dem bicyclischen Diacetat I vom Schmp. 62°, das bereits REPPE<sup>3)</sup> aus dem entsprechenden Dichlorid mit Kaliumacetat und COPE<sup>4)</sup> aus Cyclooctatetraen mit Quecksilberacetat erhalten hatten. Verwendete man als Lösungsmittel eine 70-proz. wäßrige Essigsäure, so ließ sich die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur durchführen, ohne daß allerdings die Ausbeute an I dadurch stieg.

Die Reaktion in Benzollösung verlief ähnlich, erforderte aber 8stdg. Kochen unter Rückfluß. I wurde in 32-proz. Ausbeute isoliert.

Anders war das Ergebnis der Oxydation in Methanol (Reaktionstemperatur 55°): In 30-proz. Rohausbeute entstand das Dimethylacetal II des Formyl-cycloheptatriens. Dieselbe Verbindung hatte COPE<sup>4)</sup> mit Quecksilberacetat in Methanol erhalten.

Nummehr wurde die Reaktion in Eisessig wiederholt, aber unter Zugabe von Borfluorid in Eisessig. Die Umsetzung erfolgte bei Zimmertemperatur exotherm, so daß dauernd gekühlt werden mußte. Das Hauptreaktionsprodukt war eine Flüssigkeit,

\*) z. Zt. Sprague Electric Company, North Adams, Mass., U. S. A.

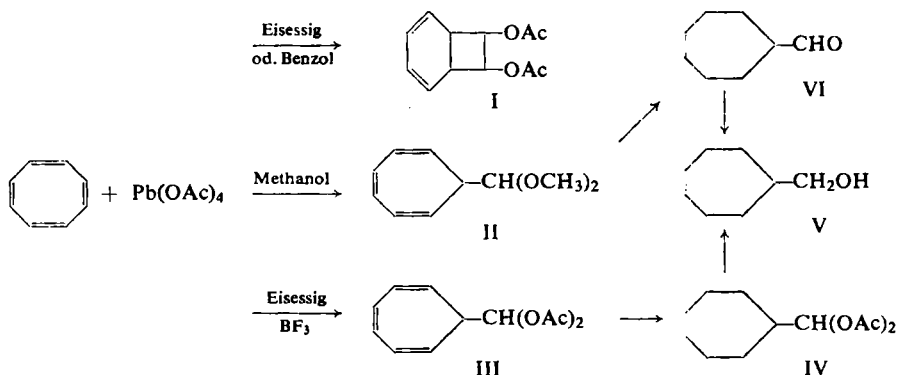
<sup>1)</sup> R. CRIEGEE und Mitarbb., Chem. Ber. **90**, 1070 [1957]; R. CRIEGEE, P. DIMROTH und R. SCHEMPF, ebenda **90**, 1337 [1957].

<sup>2)</sup> A. M. BIRKS und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2412 [1940]; D. A. SHEARER und G. F. WRIGHT, Canad. J. Chem. **33**, 1002 [1955].

<sup>3)</sup> W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 [1948].

<sup>4)</sup> A. C. COPE, N. A. NELSON und D. S. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1100 [1954].

die mit dem Diacetat I isomer war. Es handelt sich um das dem Acetal II entsprechende Diacetat III. III nimmt bei der Hydrierung 3 Moll. Wasserstoff auf; das dabei erhaltene gesättigte Diacetat (IV) gibt bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  Cycloheptylcarbinol (V), dessen Phenylurethan identisch war mit einem, das aus dem Acetal II über den Aldehyd VI und das Carbinol V gewonnen wurde.



Für den Reaktionsverlauf kommen ähnliche Wege in Frage, wie sie COPE<sup>4)</sup> für seine Umsetzungen mit Quecksilberacetat diskutiert hat. Die entscheidende Stufe ist wahrscheinlich der elektrophile Angriff eines  $\text{Pb}(\text{OAc})_3^+$ -Kations auf eine Doppelbindung des Cyclooctatetraens. Es wird von Interesse sein, auch bei anderen Oxydationen mit Bleitetraacetat die Wirkung von Borfluorid auf den Reaktionsverlauf zu prüfen.

Herrn Prof. CRIGEE bin ich für die Aufnahme in seinem Institut, Herrn Prof. REPPE für die Überlassung von Cyclooctatetraen zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde durch ein *Fulbright student grant* vom US-State-Department ermöglicht.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Siedepunkte und Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Der Borfluorid-Essigsäurekomplex (1:2) wurde durch Einleiten von Borfluorid (BASF, Ludwigshafen) in Eisessig bis zur berechneten Gewichtszunahme hergestellt.

**Blei(IV)-acetat und Cyclooctatetraen in Eisessig:** Zu einer Lösung von 30.9 g frisch destilliertem Cyclooctatetraen in 100 ccm wasserfreiem Eisessig wurden 45 g Blei(IV)-acetat zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren schwach erwärmt ( $60-70^\circ$ ). Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde gewaschen und getrocknet, dann wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Bei der anschließenden Vakuumdestillation wurden 20.8 g Cyclooctatetraen zurückgewonnen und 8.1 g I vom Sdp.<sub>0.2</sub>  $83-87^\circ$  isoliert, das beim Stehenlassen erstarrte. Ausb. 38% d. Th., bez. auf verbrauchtes Cyclooctatetraen. Nach Umkristallisieren aus 70-proz. Eisessig wurde ein Produkt erhalten, dessen Misch-Schmp. mit *Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4)-diol-(7.8)-diacetat (I)* (hergestellt nach COPE<sup>4)</sup>) ohne Depression bei  $61-62^\circ$  lag.

Die Reaktionen in Eisessig/Wasser-Mischung (90:10 und 70:30) wurden auf dieselbe Weise mit derselben Menge durchgeführt.

*Blei(IV)-acetat und Cyclooctatetraen in Benzol:* Eine Mischung von 30 ccm frisch destilliertem Cyclooctatetraen, 45 g Blei(IV)-acetat und 100 ccm trockenem Benzol wurde unter Rühren 8 Stdn. auf 70–80° Badtemp. erhitzt. Nach dieser Zeit war das Oxydationsmittel verbraucht; das ausgeschiedene Blei(II)-acetat wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und die Benzol-Äther-Lösung wie üblich aufgearbeitet. Cyclooctatetraen wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 0.5 Torr destilliert. So wurden 7.02 g I vom Sdp.<sub>0,5</sub> 94–96° erhalten. Ausb. 32 % d. Th., bez. auf Blei(IV)-acetat. Ein beträchtlicher Rückstand konnte bei 0.1 Torr bis zu einer Badtemperatur von 200° nicht abdestilliert werden.

*Blei(IV)-acetat und Cyclooctatetraen in Methanol:* Eine Suspension von 90 g Blei(IV)-acetat in einer Lösung von 30 g frisch destilliertem Cyclooctatetraen und 100 ccm absol. Methanol wurde unter Rühren auf 55° erwärmt. Die Reaktion trat unter Wärmeentwicklung ein, und die Lösung begann zu kochen (Rückfluß). Nach Beendigung der Reaktion wurde in 1 l Wasser gegossen, die Lösung mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Der Äther wurde nun über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert; aus dem Rückstand wurden durch Vakuumdestillation 11.3 g Cyclooctatetraen zurückgewonnen. Der Rest ergab bei der Destillation bei 0.8 Torr folgende Fraktionen: 1.2 g, Sdp. bis 58°,  $n_D^{25}$  1.4990; 6.1 g, Sdp. 58–61°,  $n_D^{25}$  1.4990; 1.9 g, Sdp. 61–73°,  $n_D^{25}$  1.5016; und bei 0.3 Torr: 3.4 g, Sdp. 80–103°, z. T. gelbliche Flüssigkeiten, z. T. kristalline Substanz, die nicht näher untersucht wurde.

Die Hauptfraktion (Sdp.<sub>0,8</sub> 58–61°) hatte ein IR-Spektrum, das mit dem eines nach COPE<sup>4)</sup> hergestellten II übereinstimmte. Durch Hydrierung über Platinosyd in Methanol wurde das Dimethylacetal des Formyl-cycloheptans erhalten (Semicarbazon Schmp. 152–153°).

*Formyl-cycloheptatrien-diacetat (III):* Unter kräftigem Rühren wurde zu einer Suspension von 90 g Blei(IV)-acetat in einer Lösung von 30 g frisch destilliertem Cyclooctatetraen in 100 ccm wasserfreiem Eisessig im Verlauf von 1/2 Stde. eine Lösung von 36 g Bortrifluorid/Eisessigkomplex (1:2) in 15 ccm Eisessig zugegeben, wobei durch Kühlen eine Temperatur von 30–35° aufrechterhalten wurde. Gegen Ende der Reaktion, nach Zugabe der ganzen Menge an Borfluorid-Komplex, ließ man die Temperatur auf 45–50° steigen und rührte weiter, bis das Oxydationsmittel völlig verbraucht war. Die Reaktionsmischung wurde in 1 l Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 14 g Cyclooctatetraen zurückgewonnen. Der Rückstand wurde bei 0.3 Torr destilliert, nach einem Vorlauf (1.1 g, Sdp. bis 83°,  $n_D^{25}$  1.5045) gingen bei 83–86° 11.1 g einer Flüssigkeit ( $n_D^{25}$  1.4989) über, die bei erneuter Destillation den Sdp.<sub>0,1</sub> 73–76° zeigte;  $n_D^{25}$  1.4982. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung und löst sich in methanol. KOH mit purpurner Farbe.

$C_{12}H_{14}O_4$  (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 O 28.0 Gef. C 64.75 H 6.27 O 29.0

Die Verbindung ergab beim Kochen mit Maleinsäure-anhydrid in Benzol ein Addukt vom Schmp. 246–247° (Zers.) (aus Chloroform).

$C_{16}H_{16}O_7$  (320.3) Ber. C 60.00 H 5.04 O 35.0 Gef. C 59.93 H 5.38 O 34.6

*Formyl-cycloheptan-diacetat (IV):* Eine Lösung von 5.9 g III in 25 ccm Eisessig wurde bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck über 100 mg Platinosyd hydriert. Das Hydrierungsprodukt IV zeigte den Sdp.<sub>0,2</sub> 81–83° und  $n_D^{25}$  1.4621. Ausb. 4.05 g (67 % d. Th.).

$C_{12}H_{20}O_4$  (228.3) Ber. C 63.13 H 8.83 O 28.0 Gef. C 63.56 H 8.51 O 28.1

Das Diacetat ließ man einige Minuten mit methanol. KOH reagieren, dann wurde wie üblich ein Semicarbazon hergestellt. Schmp. 152.5–153.5° (aus Benzol). Der Misch-Schmp. dieses Semicarbazons mit einem aus Formyl-cycloheptan-dimethylacetal gewonnenen zeigte keine Depression.

*Cycloheptylcarbinol (V)*<sup>5)</sup>

A. Aus *Formyl-cycloheptan-diacetat (IV)*: Zu einer Suspension von 1 g  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ccm trockenem Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 4 g des Diacetats in 50 ccm trockenem Äther gegeben. Schließlich wurde noch 15 Min. unter Rückfluß gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Destillation des Reaktionsproduktes ergab 1.75 g (69 % d. Th.) *Cycloheptylcarbinol* vom Sdp.<sub>0.4</sub> 55–56° und  $n_D^{20}$  1.4780. Ein Teil wurde nochmals destilliert und ergab dann einen Brechungsindex  $n_D^{20}$  1.4771.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 O 12.5 Gef. C 74.95 H 12.35 O 12.5

*Phenylurethan*: Schmp. 69–70°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$  (247.3) Ber. C 72.84 H 8.56 O 12.9 N 5.66  
Gef. C 72.83 H 8.58 O 12.7 N 6.10

B. Aus *Formyl-cycloheptan-dimethylacetal*<sup>4)</sup>

*Formyl-cycloheptan (VI)*: Eine Mischung von 3.6 g des Dimethylacetals, 20 ccm einer 2-proz. Schwefelsäure und 5 ccm Eisessig wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit Wasser und Hydrogencarbonatlösung gewaschen und der Äther über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand erbrachte bei der Destillation bei 25 Torr 0.91 g vom Sdp. 74°,  $n_D^{20}$  1.4720, und 1.2 g vom Sdp. 74–75°,  $n_D^{20}$  1.4690. Die Substanz reagierte nicht mit Fehling'scher Lösung.

*Cycloheptylcarbinol*: Zu einer Suspension von 0.4 g  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ccm Äther gab man tropfenweise 1.75 g *Formyl-cycloheptan (VI)*, in 15 ccm Äther gelöst. Die Mischung wurde 15 Min. unter Rückfluß gekocht und auf die übliche Weise aufgearbeitet. Destillation bei 16 Torr ergab ein Produkt mit dem Sdp. 98–99°,  $n_D^{20}$  1.4812. Nach erneuter Destillation bei 8 Torr zeigte die Substanz Sdp. 62–64°,  $n_D^{20}$  1.4806. Das *Phenylurethan* schmolz bei 69 bis 70°. Der Misch-Schmp. dieses *Phenylurethans* mit dem nach A. erhaltenen war ohne Depression. Die nach A. und B. gewonnenen Alkohole erwiesen sich nach dem Infrarotspektrum als identisch.

<sup>5)</sup> N. ROSANOW, J. russ. physik.-chem. Ges. 61, 2313 [1929]; C. 1930 II, 229; J. v. BRAUN und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1081 [1926].

© Verlag Chemie, GmbH. 1957

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190. —; Einzelheft DM 16. —. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.