

C. R. GANELLIN und R. PETTIT

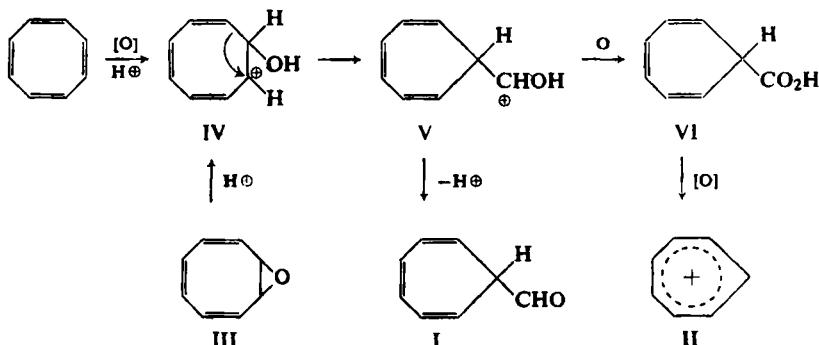
NOTIZ ZUR OXYDATION DES CYCLOOCTATETRAENS

Aus dem Chemistry Department, Queen Mary College,
University of London, England

(Eingegangen am 24. Oktober 1957)

Kürzlich erschien in dieser Zeitschrift eine Notiz von M. FINKELSTEIN¹⁾, wonach Cyclooctatetraen in Gegenwart von Bortrifluorid durch Bleitetraacetat zum Diacetat des Cycloheptatrien-(2.4.6)-aldehyds-(1) (I) oxydiert wird. Wir hatten jedoch schon früher²⁾ mitgeteilt, daß sich Cyclooctatetraen durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu dem Tropyliumkation II oxydieren läßt, und hatten vermutet, daß I ein Zwischenprodukt dieser Oxydation ist.

Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der Oxydation zeigten nun, daß auch Cyclooctatetraenoxyd (III) unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu dem Tropyliumkation II oxydiert wird. Den vermutlichen, der Oxydation beider Substanzen gemeinsamen, Reaktionsmechanismus gibt das folgende Formelschema wieder.



Zunächst wird das Carbenium-Ion IV durch Oxydation von Cyclooctatetraen in saurer Lösung oder durch Säurebehandlung des Cyclooctatetraenoxyds gebildet. IV unterliegt dann einer normalen Pinakolinumlagerung zu dem Kation V des Cycloheptatrien-(2.4.6)-aldehyds-(1) (I). Oxydation von V führt schließlich, wie kürzlich beschrieben²⁾, über die Carbonsäure VI zu dem Tropyliumkation II.

Wir haben weiterhin gefunden, daß sich das Epoxyd III in saurer Lösung in I umzulagern vermag. A. C. COPE, N. A. NELSON und D. S. SMITH³⁾ behandelten das Dimethylacetal von I mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin. Entsprechend dieser Methode konnten wir bei der Umsetzung von III mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin bei -5° in angesäuertem, wäßr. Äthanol als Hauptprodukt der Reaktion das 2.4-Dinitro-phenylhydrazone des Cycloheptatrien-(2.4.6)-aldehyds-(1) isolieren.

1) M. FINKELSTEIN, Chem. Ber. 90, 2097 [1957].

2) C. R. GANELLIN und R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. 79, 1767 [1957].

3) J. Amer. chem. Soc. 76, 1100 [1954].