

UNGEWÖHNLICHE UMLAGERUNG EINES BICYCLO-(4,2,0)-OCTADIEN-2,4-DERIVATES

Hermann Hoever*

Organisch-Chemisches Institut, Technische Hochschule, Karlsruhe

(Received 13 March 1962)

WIE Anet¹ kürzlich berichtete, entsteht bei der Reaktion von trans-7,8-Diacetoxybicyclo-(4,2,0)-octadien-2,4 mit Lithiumaluminiumhydrid all-trans-Octatrien-2,4,6-dial-1,8 in 50-60%iger Ausbeute. Eine analoge Ringaufspaltung wurde von uns beim Versuch beobachtet,² 7,8-Dibrombicyclo-(4,2,0)-octadien-2,4 zum Bicyclo-(4,2,0)-octadien-2,4-dinitril-7,8 (I) umzusetzen. Anstelle von I wurde Octatetraen-dinitril-1,8 (II) erhalten.

Behandelt man 7,8-Dibrombicyclo-(4,2,0)-octadien-2,4 in wenig Dioxan mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Kaliumcyanid, erhält man nach drei bis vier Stunden eine weissgelbe Kristallmasse, die sich durch Sublimation leicht reinigen lässt. (Ber. für C₁₀H₈N₂: C 76,90, H 5,16, N 17,94. Gef. C 76,90, H, 5,16, N 17,90.) Fp. 196°. Ausb.: 27%. Ozonisierung der Verbindung mit nachfolgender Oxydation mit verdünnter Peressigsäure hinterlässt keinen Rückstand. Bei der Hydrierung werden acht Mol Wasserstoff aufgenommen. Hydrolyse liefert ein mit der beschriebenen Octateträndicarbonsäure-1,8 identisches Produkt.³ Veresterung derselben mit Methylalkohol ergibt den ebenfalls beschriebenen Dimethylester.

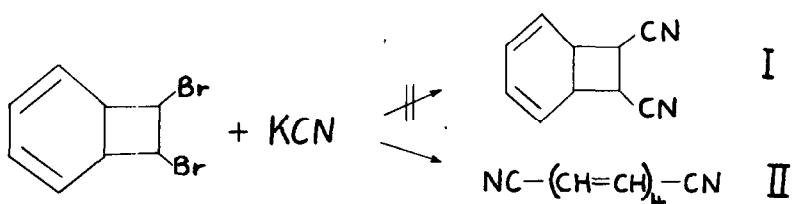
Das U.V.-Spektrum des Esters lässt auf die all-trans-Verbindung schliessen. Neben der Hauptbande bei 320-360 mμ tritt im langwelligeren

* Derzeitige Adresse: Shell Oil Company, Martinez, California.

¹ R. Anet, Tetrahedron Letters 720 (1961).

² Dissertation Hermann Hoever, Technische Hochschule Karlsruhe, Januar 1960.

³ R. Kuhn und C. Grundmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 1764 (1936).



Bereich kein cis-peak auf, wie er bei einer mittelständigen cis-Doppelbindung zu erwarten wäre. Ebenso weist die vorhandene, wenn auch nicht sehr ausgeprägte Feinstruktur der Hauptbande auf das Fehlen entständer cis-Doppelbindungen hin.^{4,5}

Eine nahe verwandte Umlagerung wurde von Cope erstmalig beobachtet.⁶

Benzoylcyclooctatetraen lagert sich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid zum 1-Benzoyl-8-phenyloctatetraen um.

Offenbar tritt die Aufspaltung des Bicyclooctadien- bzw. Cyclooctatriensystems dann ein, wenn in 7,8- bzw. 1,2-Stellung genügend mesomeriefähige Substituenten eingeführt werden.

^{4,5} A. Polgar und L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1940 (1943).
L. Zechmeister und J.H. Pinckard, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4144 (1954).

⁶ A.C. Cope und J. Marshall, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3208 (1953).