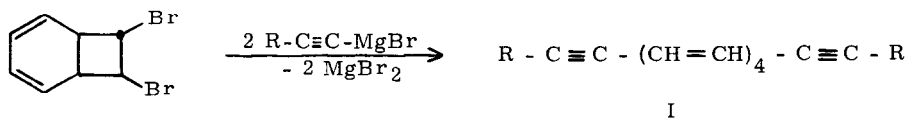


RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN AN DERIVATEN DES
BICYCLO-[4.2.0]-OCTADIENS-(2,4)

Eugen Müller, Henner Straub und Jampani Madhusudana Rao
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 13 January 1970; received in UK for publication 26 January 1970)

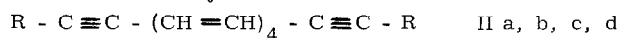
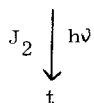
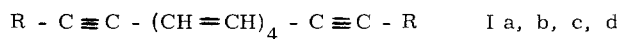
7,8-Dibrom-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2,4) (Cyclooctatetraen-dibromid) ¹⁾ läßt sich in ätherischer Lösung wider Erwarten leicht mit Alkynyl-Grignard-bromiden substituieren. Es werden jedoch nicht die Di-alkynyl-Derivate der bicyclischen Verbindung isoliert, sondern in 15 - 55 % Ausbeute die entsprechenden offenkettigen Valenzisomere:



R = a) C₆H₅ b) C₆H₄ - Cl (4) c) C₆H₄ - OCH₃ (4) ²⁾ d) C₆H₄ - C₆H₅ (4) e) C(CH₃)₃

Der chemische Strukturbeweis für die 1,12-disubstituierten Dodecatetraen-(3,5,7,9)-diene-(1,11) gründet sich auf die katalytische Hydrierung, bei der je 8 Mol H₂ aufgenommen werden. Es bilden sich die z. T. noch unbekannten 1,12-Diaryldodecane bzw. bei der Verbindung I e das 2,2,15,15-Tetramethyl-hexadecan ³⁾.

Die Konfiguration der Verbindungen I ist nicht einheitlich. Während Verbindung I e bei der Umsetzung direkt in der all-trans-Konfiguration anfällt, liegen die 1,12-Diaryl-dodecatetraen-(3,5,7,9)-diene-(1,11) I a, b, c, d erst nach Isomerisierung mit Licht und einer katalytischen Menge Jod in den all-trans-Formen II a, b, c, d vor. Mit dem Übergang in die all-trans-Formen ist stets eine beträchtliche Verminderung der Löslichkeit der Verbindungen verknüpft, während sich gleichzeitig die Schmelzpunkte erhöhen.

Tabelle 1: ⁴⁾

	R	I	II
a	C ₆ H ₅	F = 141 °	F = 172 - 173 ° (Zers.)
b	C ₆ H ₄ - Cl (4)	F = 167 °	F = 218 °
c	C ₆ H ₄ - OCH ₃ (4)	F = 165 - 166 °	F = 196 °
d	C ₆ H ₄ - C ₆ H ₅ (4)	F = 194 °	> 250 ° (Zers.)
e	C(CH ₃) ₃	F = 154 °	

Die Isomerisierungen der Verbindungen I a, b, c, d zu II a, b, c, d lassen sich auch an der bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Hauptmaxima ihrer UV-Spektren von 5 - 18 mμ verfolgen. Gleichzeitig nimmt die Extinktion der einzelnen Maxima zu. Die Spektren der all-trans-Verbindungen I e, II a, b, c, d zeigen ausgeprägte Feinstrukturen, wie sie auch bei den UV-Spektren von Polyenen auftreten. Infolge des hypsochromen Effekts einer C≡C-Dreifachbindung gegenüber einer C=C-Doppelbindung liegen die Absorptionsmaxima der einzelnen Verbindungen kürzerwellig als bei vergleichbaren Polyenen. Alle substituierten 1,12-Diaryl-dodecatetraene-(3,5,7,9)-diene-(1,11) II b, c, d zeigen gegenüber der unsubstituierten Verbindung II a eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbanden.

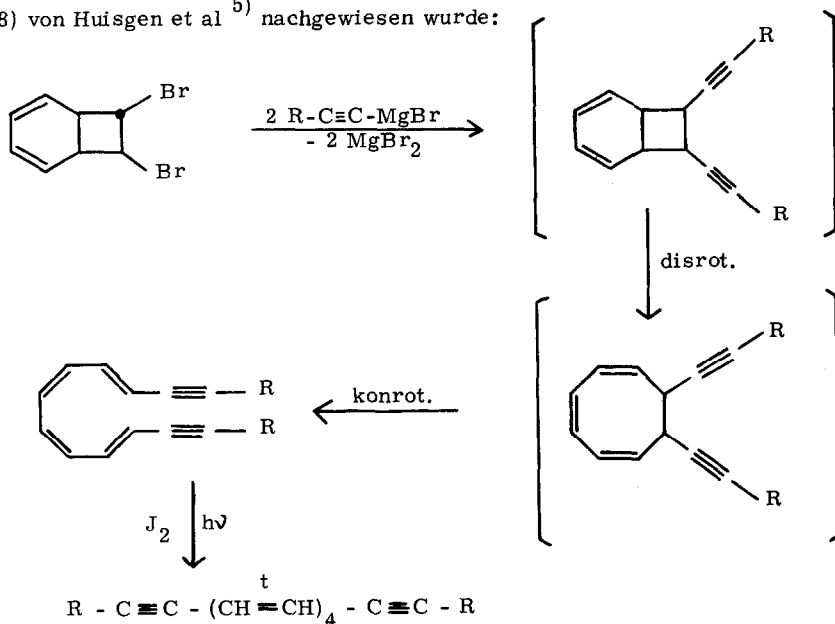
Die IR-Spektren der Verbindungen I a, b, c, d und II a, b, c, d weisen bei ca. 2175 cm⁻¹ die Valenzschwingung der C≡C-Dreifachbindung auf, die bei Verbindung I e nach 2200 cm⁻¹ verschoben ist. Die nicht isomerisierten Verbindungen I a, b, c, d haben bei ca. 1000 cm⁻¹ eine wenig intensive Absorptionsbande, sowie eine weitere Bande bei ca. 935 cm⁻¹.

Bei der Isomerisierung nimmt die Intensität dieser Bande ab, während gleichzeitig eine sehr intensive Doppelbande in der Gegend von 1000 cm⁻¹ auftritt.

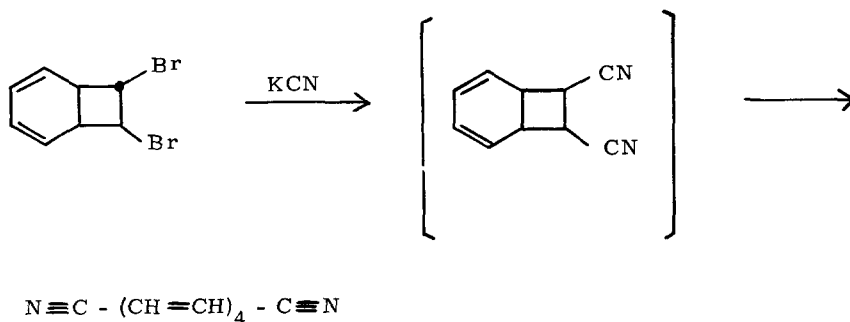
Die NMR-Spektren der Verbindungen I und II zeigen neben einem nicht aufgelösten Multipllett von aromatischen und vinyllischen Protonen je zwei isolierte Resonanzsignale als Teil eines AB-Spektrums (J_{AB} 15 Hz), die den den Acetylengruppen benachbarten Wasserstoffatomen zu-

zuordnen sind. Wir schreiben daher den endständigen Doppelbindungen eine trans-Konfiguration zu. Da die NMR-Spektren der Verbindungen I a, b, c, d weiterhin auf eine gewisse Symmetrie der Moleküle schließen lassen, dürfte den beiden mittleren Doppelbindungen cis-Konfiguration zukommen. Ein Hinweis auf zwei cis-Konfigurationen der Verbindungen I a, b, c, d läßt sich auch aus dem Betrag der bathochromen Verschiebung der längstwelligsten UV-Absorptionen bei der Isomerisierung der Verbindung ableiten.

Diese Zuordnung würde sich auch zwanglos aus dem von uns vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus ergeben, wie er auch für die "umgekehrten" Ringschlußreaktionen des Decatetraens-(2, 4, 6, 8) von Huisgen et al.⁵⁾ nachgewiesen wurde:



Die von uns gefundene Reaktion stellt die vierte der bisher bekannten Ringketten-Umlagerungen von COT-Derivaten dar⁶⁾. Sie ist sehr ähnlich der Aufspaltung des aus dem COT-Dibromid mit KCN erhältlichen unbeständigen Dinitrils:⁷⁾



Man kann die Ursache zur Aufspaltung der COT-Derivate in dem Einfluß der intermediär gebildeten Bis-acetylenverbindungen mit ihrem Elektronenreichtum und dessen Rückwirkung auf das bicyclische System suchen. Nur ist im Gegensatz zum Dinitril in unserem Falle das Reaktionsprinzip viel umfassender. Z. B. kann man Verbindung II a mit Lindlar-Katalysator partiell hydrieren. Nach Isomerisierung des Hydrierungsproduktes entsteht all-trans-1,12-Diphenyl-dodecahexaen-(1,3,5,7,9,11)⁸⁾. Diese Verbindung kann auch direkt aus 7,8-Dibrombicyclo-[4.2.0]-octadien-(2,4) (Cyclooctatetraendibromid) und der Grignard-Verbindung des ω -Bromstyrols synthetisiert werden. 1,8-Diphenyl-octatetraen-(1,3,5,7)⁸⁾ erhält man durch die analoge Umsetzung mit Phenyl-magnesium-bromid. Über diese Polyen-Synthesen berichten wir demnächst.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung, dem Fonds der Chemie, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung. Der eine von uns, Herr Dipl.-Chem. J. M. Rao, dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

L i t e r a t u r

- 1) DBP 859 464 (1940), W. Reppe und T. Toepel, Badische Anilin- u. Sodafabrik AG;
W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).
- 2) p-Methoxy-phenyl-acetylen wurde von uns aus p-Methoxy- ω -Chlor-acetophenon durch Umsetzung mit Triäthylphosphit zu Diäthyl-1-(p-methoxy-phenyl)-vinyl-phosphat (Kp. 150 - 152 °C / 0,05 mm; 87 % Ausbeute) nach der Methode von Perkow⁹⁾ hergestellt. Die anschließende Reaktion dieses Enolesters mit Natriumamid in flüss. Ammoniak nach J. C. Craig und M. Moyle¹⁰⁾ lieferte dann das Acetylen in 75 % Ausbeute.
- 3) E. M. Gutman u. W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1951, 3344.
- 4) Für alle genannten Verbindungen liegen richtige Analysendaten vor.
- 5) R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, Tetrahedron Letters 1969, 1461
- 6) G. Schröder, Cyclooctatetraen, Monographie zu "Angewandte Chemie" und "Chemie-Ingenieur-Technik", Nr. 73, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1965
- 7) H. Hoever, Tetrahedron Letters, 1962, 255
- 8) R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. Chim. Acta, 11, 87 (1928)
- 9) W. Perkow, K. Ullerich und Fr. Meyer, Naturwiss., 39, 353 (1952)
- 10) J. C. Craig und M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 3712