

INDIREKTE UMWANDLUNG VON CYCLOOCTATETRAEN IN SEMIBULLVALEN

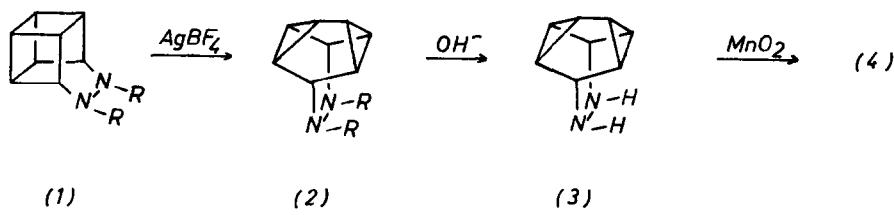
R. Askani

Institut für Organische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe

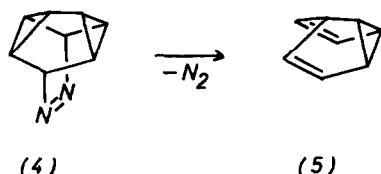
(Received in Germany 13 July 1970; received in UK for publication 19 July 1970)

Carbocyclische Basketanderivate lassen sich, wie kürzlich von verschiedenen Arbeitsweisen beschrieben¹, unter der Katalyse von Silberionen in Pentacyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{4,9}] decanderivate umlagern.

Bei der Umsetzung des aus Cyclooctatetraen und Azodicarbonsäurediäthylester in wenigen Stufen leicht zugänglichen heterocyclischen Basketanderivates 2 (1) mit AgBF_4 in Chloroform entsteht in analoger Reaktion (2) (65 %; Fp. 74–75°; NMR (CCl_4 , +60°): $\tau = 5.15$ (2, M, N-C-H), 5.87 (4, Q, $J=7$ Hz, O-CH₂-), 8.08 (6, M, Cyclopropyl), 8.75 (6, T, $J=7$ Hz, CH₃)). Die Oxydation (Diäthyläther, 0°, MnO_2) der aus (2) bei der decarboxylierenden Verseifung erhaltenen Hydrazoverbindung (3) (65 %, sublimiert bei 1 mm/100° Badtemp.) liefert anstelle der Azo-verbindung (4) sofort Semibullvalen (5) (57 %, Kp: 60–61°/55 mm). Als Ursache für die leichte N_2 -Eliminierung aus (4) hat man die Dreiringe anzusehen ³, deren Öffnung die Lösung der C-N-Bindungen in einer synchronen – [$\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s$] – Cycloreversion ermöglicht ⁴.



$$R = COOC_2H_5$$



Die oben angeführte Reaktionsfolge ermöglicht das bisher nur schwer zugängliche (5) aus Cyclooctatetraen mit Azodicarbonsäurediäthylester als Hilfsstoff in verhältnismäßig kurzer Zeit in Grammmengen zu erhalten.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium sowie der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik AG für die Überlassung des Cyclooctatetraens.

Literatur

- 1 W.G. Dauben, M.G. Buzzolini, C.H. Schallhorn und D.L. Whalen, Tetrahedron Letters 1970, 787; L.A. Paquette und J.C. Stowell, J.Amer.chem.Soc. 92 2584 (1970)
 - 2 R. Askani, Chem.Ber. 102 3304 (1969)
 - 3 J.A. Berson und S.S. Olin, J.Amer.chem.Soc. 91 777 (1969), 92 1086 (1970); M. Martin und W.R. Roth, Chem.Ber. 102 811 (1969)
 - 4 R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81 797 (1969)
Angew.Chem.internat.Edit. 7 467 (1969)
 - 5 H.E. Zimmerman und G.L. Grunewald, J.Amer.chem.Soc. 88 183 (1966); J. Meinwald und D. Schmidt, J.Amer.chem.Soc. 91 5877 (1969); H.E. Zimmerman, J.D. Robbins und J. Schantl, J.Amer.chem.Soc. 91 5878 (1969)