

WILLI ZIEGENBEIN

## Versuche zur Herstellung von *cis,cis*- und *cis,trans*-Octatetraen-(1.3.5.7). Eine neue Synthese von Cyclooctatrien-(1.3.5)

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Chemischen Werke Hüls AG, Marl i. Westf.

(Eingegangen am 10. November 1964)

Die Darstellung von *cis,trans*-Octatetraen-(1.3.5.7) aus Octatrien-(1.5.7)-*in*-(3) wird beschrieben. Anstelle des erwarteten *cis,cis*-Octatetraens-(1.3.5.7) entsteht bei der partiellen Hydrierung von Octadien-(1.7)-diin-(3.5) das valenzisomere Cyclooctatrien-(1.3.5) in hoher Ausbeute.

Im Zuge der Aufklärung eines Pyrolyseproduktes aus 5.6-Diacetoxy-cycloocten-(1) und 2.3-Diacetoxy-bicyclo[3.3.0]octan<sup>1)</sup> war die Synthese der bisher unbekanntenen *cis,cis*- und *cis,trans*-Isomeren des Octatetraens-(1.3.5.7) erforderlich. Das *trans,trans*-Octatetraen-(1.3.5.7) ist bekannt<sup>2)</sup>.

Die Synthese des *cis,cis*-Isomeren II erschien uns am einfachsten durch stereospezifische *cis*-Hydrierung des leicht zugänglichen Octadien-(1.7)-diins-(3.5) (I) zu bewerkstelligen. I läßt sich bequem aus Vinylacetylen durch oxydative Dimerisierung gewinnen<sup>3)</sup>. Bei der partiellen Hydrierung von I mit LINDLAR-Katalysator<sup>4)</sup> bei Raumtemperatur entstand hingegen statt des erwarteten II in hoher Ausbeute das valenzisomere Cyclooctatrien-(1.3.5) (III). Es ist bekannt, daß z. B. 1.8-Dialkoxy-octatetraene-(1.3.5.7) beim Erhitzen unter Bildung des entsprechenden Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)-Derivates cyclisieren. Jedoch läßt sich z. B. das 1.8-Dimethoxy-octatetraen-(1.3.5.7) ohne weiteres aus dem 1.8-Dimethoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) durch selektive Hydrierung herstellen und isolieren<sup>5)</sup> \*). Dagegen ist offenbar die Cyclisierungstendenz von unsubstituiertem II unter den Bedingungen der partiellen Hydrierung so ausgeprägt, daß es selbst bei Raumtemperatur nicht mehr isolierbar ist. Da die Hydrierung schon bei 20–25° verläuft und auch das Aufarbeiten des Hydrierungsproduktes am besten unter den sehr schonenden Bedingungen der Chromatographie an Aluminiumoxid vorgenommen wird, ist das Cyclisierungsprodukt frei von dem mit III im reversiblen thermischen Gleichgewicht stehenden Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4), von dem es über das Silbernitrat-Addukt abgetrennt werden kann<sup>6)</sup>.

\*) Auch das *all-cis*-Decatetraen-(2.4.6.8) ist analog zugänglich (D. HOLME, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, Chem. and Ind. 1956, 928).

1) W. ZIEGENBEIN, Angew. Chem. 77, 42 [1965].

2) G. F. WOODS und L. H. SCHWARTZMANN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1396 [1949]; G. F. WOODS, Amer. Pat. 2707196 [1949], C. A. 50, 2649 [1956]; E. R. LIPPINCOTT, W. R. FAIRHELLER JR. und C. E. WHITE, J. Amer. chem. Soc. 81, 1316 [1959]; D. F. EVANS, J. chem. Soc. [London] 1961, 2566.

3) Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. F. KOHLER), Dtsch. Bundes-Pat. 847005 v. 31. 5. 44 / 18. 8. 1952, C. 1953, 287; vgl. auch H. MEISTER, Chem. Ber. 96, 1688 [1963].

4) H. LINDLAR, Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].

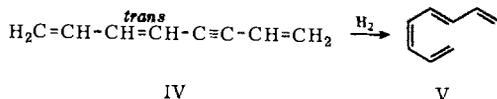
5) H. MEISTER, Chem. Ber. 96, 1688 [1963].

6) K. ALDER und H. DORTMANN, Chem. Ber. 87, 1492 [1954].



Als Ausgangsprodukt für die Synthese des *cis,trans*-Octatetraens-(1.3.5.7) (V) bot sich das bekannte Octatrien-(1.5.7)-in-(3) (IV) an<sup>8)</sup>. Dieses Trien-in war schon früher aus einem Rückstand der technischen Butadien-Reinigung nach dem sog. Kupferacetat-Ammoniak-Verfahren in unseren Laboratorien isoliert worden<sup>9)</sup>. Wir überzeugten uns von der Identität dieser Verbindung, in der eine *trans*-Doppelbindung nachgewiesen worden war, durch Vergleich mit dem synthetisch aus Vinylacetylen durch dimerisierende Addition erhaltenen Produkt<sup>8,10)</sup>.

Die stereospezifische Hydrierung von IV unter gleichen Bedingungen wie bei der Hydrierung von I ergibt tatsächlich in guter Ausbeute das bisher nicht beschriebene *cis,trans*-Octatetraen-(1.3.5.7) (V) als farbloses Öl neben wenig Cyclooctatrien-(1.3.5) (III). Die Reinisolierung von V gelingt auch hierbei am besten durch Chromatographie an Aluminiumoxid in *n*-Pentan.



Die Struktur V wird durch Elementaranalyse, UV-, IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Hydrierung zu *n*-Octan bestätigt. V addiert leicht 6 Äquivalente Brom, während von dem *trans,trans*-Isomeren ein Tetrabromid beschrieben ist<sup>3)</sup>.

Wir danken Frau Dr. TH. BÖHM-GÖSSL und Herrn G. PEITSCHER für die Aufnahme und Interpretation der Absorptionsspektren.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(mit G. PEITSCHER)

*Octadien-(1.7)-diin-(3.5) (I)* wurde aus Vinylacetylen\* nach H. MEISTER<sup>5)</sup> hergestellt. Die Redestillation des Rohproduktes nahmen wir in 6-g-Portionen vor. Sdp.<sub>2</sub> 33–34°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.6068.

*Cyclooctatrien-(1.3.5) (III)* und *cis,trans*-Octatetraen-(1.3.5.7) (V) aus *Octadien-(1.7)-diin-(3.5) (I)*: Zu 6.5 g I in 65 ccm *n*-Hexan gibt man 1.5 g Chinolin und hydriert in einer Schüttelente in Gegenwart von 2.5 g eines mit Blei inaktivierten Pd-Katalysators auf Calciumcarbonat<sup>4)</sup> unter einem Wasserstoff-Überdruck von 1 m Wassersäule bei 24–25° so lange, bis die Aufnahme 3.15 Normalliter beträgt. Dann wird der Katalysator unter Stickstoff abfiltriert, die Lösung unter Stickstoff i. Vak. bis auf 10 ccm konzentriert und die Hälfte der Lösung auf eine Säule (2 m × 2 cm) mit Aluminiumoxid (nach BROCKMANN) aufgegeben. Man eluiert unter IR-spektroskopischer Kontrolle mit *n*-Pentan. Das unter Stickstoff aufgefangene Eluat mit *Cyclooctatrien-(1.3.5)* wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. umkondensiert. Ausb. 80%, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5282 (Lit.<sup>6)</sup>: 1.5289).

\* Vinylacetylen stellte uns freundlicherweise Herr Dr. SCHAREIN (Gas-Abteilung der Chem. Werke Hüls AG) zur Verfügung.

<sup>8)</sup> K. K. GEORGIEFF, W. T. CAVE und K. G. BLAIKIE, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5494 [1954].

<sup>9)</sup> Unveröffentlichte Arbeiten aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls AG (TH. BÖHM-GÖSSL und G. PEITSCHER).

<sup>10)</sup> I. M. DOLGOPOLSKI, I. M. DOBROMILSKAJA und S. Y. BOKL, J. allg. Chem. [russ.] **17**, 1111 [1947]; C. A. **42**, 4517 [1948].

Die UV- und IR-Absorptionsspektren der Substanz stimmen mit den Angaben in der Literatur<sup>6)</sup> überein. Das Massenspektrum ergibt die Massenzahl 106, entsprechend der Summenformel  $C_8H_{10}$  (ber. 106.1).

Das als Nebenprodukt (ca. 10%) bei der Hydrierung anfallende *cis,trans-Octatetraen-(1.3.5.7)* (V) tritt nachfolgend aus der Säule und kann auf gleiche Weise isoliert werden. Die UV- und IR-Spektren der Verbindung stimmen mit denen des authent., im folgenden beschriebenen Octatetraens V überein.

*Octatrien-(1.5.7)-in-(3)* (IV) wurde nach I. M. DOLGOPOLSKI und Mitarbb.<sup>10)</sup> hergestellt. Der Vergleich der UV- und IR-Absorptionsspektren mit den Spektren des aus einem Rückstand der HOUDRY-Butadien-Reinigungsanlage (BWH) \*) isolierten Trien-ins ( $n_D^{20}$  1.5785, Sdp.<sub>8</sub> 38–44°) (Lit.<sup>10)</sup>:  $n_D^{20}$  1.5793, Sdp.<sub>20</sub> 51.8–52°) beweist die Identität der Verbindungen. Für die im folgenden beschriebene Darstellung von V verwendeten wir das aus diesem Rückstand isolierte Trien-in.

*cis,trans-Octatetraen-(1.3.5.7)* (V): In einer Schüttelapparatur gibt man zu 10 g IV (ca. 95-proz.) in 60 ccm n-Hexan 2.0 g eines nach LINDLAR hergestellten, mit Blei inaktivierten Pd-Katalysators auf Calciumcarbonat<sup>4)</sup> und 1.5 ccm Chinolin. Dann wird bei Raumtemperatur (24–25°) unter einem Überdruck von 1 m Wassersäule so lange unter *Wasserstoff* geschüttelt, bis 2160 ccm (Normalbedingungen) aufgenommen sind (ca. 40 Min.). Die Lösung wird vom Katalysator abfiltriert und bis auf 20 ccm i. Vak. eingengt. Ein Teil davon wird im Durchlauf an einer 2-m-Säule (2 cm Ø) mit Aluminiumoxid (nach BROCKMANN) unter IR-spektrographischer Kontrolle der Eluate mit n-Pentan chromatographiert. Nach einem Vorlauf von ca. 5% (bez. auf IV) *Cyclooctatrien-(1.3.5)* (III) wird als Hauptlauf ein Eluat erhalten, aus dem nach Abdampfen des n-Pentans und Umkondensieren des Rückstandes i. Vak. das *cis,trans-Octatetraen-(1.3.5.7)* (V) isoliert werden kann. Ausb. ca. 80% (bez. auf eingesetztes IV) farbloses Öl,  $n_D^{20}$  1.6008. UV-Spektrum:  $\lambda_{max}$  302 (log  $\epsilon$  4.711), 288.5 (4.761), 276.5 (4.588), 266 (4.311), 256  $\mu$  (4.003). IR-Spektrum: 673 (*cis*); 937, 963 (*trans*); 900 (Vinyl); 1555/cm (C–C-Deform.).

$C_8H_{10}$  (106.1) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.58 H 9.35

Die *Hydrierung von V* (50 mg) in Pentan und wenig Eisessig (Pt) lieferte *n-Octan*, das IR- und massenspektroskopisch identifiziert wurde.

*Hexabromid von V*: 0.2 g V in 5 ccm  $CHCl_3$  werden mit einer Lösung von *Brom* in  $CHCl_3$  so lange versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Das Lösungsmittel wird bei 20° i. Wasserstrahlvak. abgesaugt. Es verbleibt ein Kristallbrei, der aus wenig Methanol umkristallisiert wird. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die i. Hochvak. getrocknet werden; Schmp. 114°.

$C_8H_{10}Br_6$  (585.5) Ber. C 16.40 H 1.70 Gef. C 16.43 H 1.70

*Aufnahme der Spektren*: Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen (Modell 221) mit NaCl-Optik und die UV-Spektren mit dem Beckman-DK-2-Spektrometer aufgenommen.

\*) Bunawerke Hüls GmbH, Marl.