

Michael Kröner

Ring-Ketten-Isomerisierung von 7-Hydroxy-cyclooctatrienen-(1.3.5)

Aus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und der Universität München

(Eingegangen am 8. April 1967)

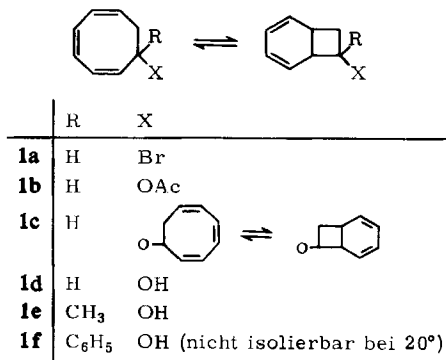
■

Ausgehend von 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (**1a**) wird 7-Hydroxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (**1d**) synthetisiert, das thermisch leicht in n-Octatrien-(2.4.6)-al (**4d**) umgelagert werden kann. Aus Cyclooctatrien-(1.3.5)-on-(7) (**2**) lassen sich durch Einwirkung von Grignard-Reagentien 7-substituierte 7-Hydroxy-cyclooctatriene-(1.3.5) darstellen, die teils schon unter den Darstellungsbedingungen, teils bei höherer Temperatur fast quantitativ zu offenkettigen n-Octatrien-(2.4.6)-onen-(1) (**3e, f**) isomerisieren.

■

A. Darstellung und Eigenschaften 7-substituierter Cyclooctatriene-(1.3.5)

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ wurde das 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (**1a**) als leicht zugänglich beschrieben. Überraschend glatt verläuft die Einwirkung von Silberacetat auf **1a** in benzolischer Lösung oder von Natriumacetat in Eisessig, bei der 7-Acetoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (**1b**)²⁾ gebildet wird. Reduktion von **1b** mit Lithiumaluminiumhydrid bei -35° in Äther liefert die 7-Hydroxy-Verbindung **1d**.

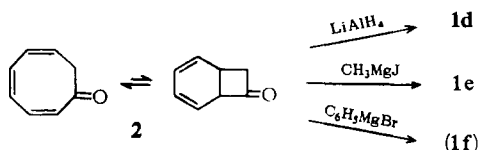


Destilliert man diesen Alkohol i. Vak. bei Temperaturen über 50° , so bildet sich durch intermolekulare Wasserabspaltung in wechselnden Mengen der Bis-[cyclooctatrien-(1.3.5)-yl-(7)]-äther (**1c**). Der Alkohol **1d** läßt sich auch durch Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid in Äther auf Cyclooctatrien-(1.3.5)-on-(7) (**2**) darstellen,

¹⁾ M. Kröner, Chem. Ber. 100, 3162 (1967), vorstehend.

²⁾ W. Sanne und O. Schlichting beschrieben ein 1.3.6-Isomeres: Angew. Chem. 75, 158 (1963).

das bei Raumtemperatur überwiegend als monocyclisches Valenzisomeres vorliegt³⁾; mit Grignard-Verbindungen erhält man aus **2** die entsprechenden tert. Alkohole, z. B. **1e**:



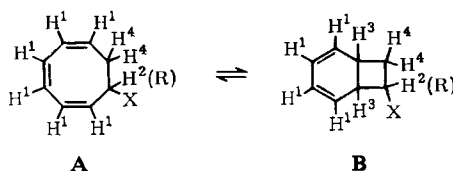
Die UV- und NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen bestätigen die aus den Synthesewegen abgeleiteten Cyclooctatrien-(1.3.5)-Strukturen **1b–e**: Die UV-spektroskopischen Daten (vgl. Tab. 1) zeigen gute Übereinstimmung untereinander und sind denen des 7-Brom-cyclooctatriens-(1.3.5)¹⁾ (**1a**), dessen Struktur als gesichert gelten darf, sehr ähnlich.

Tab. 1. Brechungsindices und UV-Absorptionen (n-Hexan) 7-mono- und 7.7-disubstituierter Cyclooctatriene-(1.3.5)

Verbindung	n_D^{20}	λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}
1a	1.5850	264.5	4.120
1b	1.5074	266.5	3.600
1c	1.5573	268	—
1d	1.5420	266	4.500
1e	1.5228	268	4.620

Entsprechendes gilt für die Lage der Protonenresonanzsignale (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. τ -Werte der NMR-Signale 7-mono- und 7.7-disubstituierter Cyclooctatriene-(1.3.5) in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard



Verbindung	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	% Bicyclus
1a	4.1	5.1	6.5/6.75	7.1	30
1b	4.25	4.9	6.6/7.05	7.5	75
1c	4.3	5.85	6.7/7.15	7.6	90
1d	4.25	5.55	6.5/7.1	7.5	90
1e	4.3	—	6.9/7.7	7.7	95

Spalte 6 der Tabelle gibt die ungefähre Zusammensetzung der erhaltenen Valenzisomerengemische (A + B) von gegebenem Brechungsindex (vgl. Tab. 1, Spalte 2) an⁴⁾, errechnet aus dem Intensitätsverhältnis der olefinischen (H¹) zu den aliphatischen

³⁾ A. C. Cope und B. D. Tiffany, J. Amer. chem. Soc. 73, 4158 (1951).

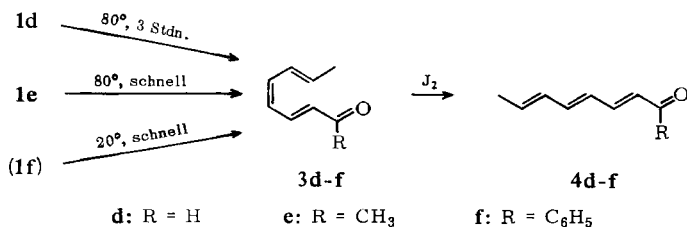
⁴⁾ Inwieweit diese Zusammensetzung der wahren Gleichgewichtskonzentration im Bereich der Meßtemperatur (30–35°) entspricht, hängt von der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ab, über die noch keine Angaben gemacht werden können.

Protonensignalen (H^2-H^4). Danach liegen z. B. die Alkohole **1d**, **e** überwiegend als Bicyclen (**B**) vor. Dies konnte für den tert. Alkohol **1e** durch katalytische Hydrierung bestätigt werden, bei der nur 2 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen wurden.

B. Ring-Ketten-Isomerisierung der 7-Hydroxy-cyclooctatriene-(1.3.5)

Die Alkohole **1d-f** unterliegen bemerkenswert leicht einer thermischen Umlagerung. Während **1d** in Substanz bei erhöhter Temperatur — wie bereits erwähnt — zur Wasserabspaltung neigt, lagert es sich in siedendem Acetonitril in ein Gemisch *cis-trans*-isomerer n-Octatrien-(2.4.6)-ale (**3d**) um, das in mindestens 90proz. Ausbeute isoliert werden kann (zur Stereochemie vgl. Abschnitt C). Das gelbe Öl läßt sich durch Kochen in Benzol mit einer Spur Jod in den kristallinen *all-trans*-Aldehyd **4d** umwandeln, der mit einer authent. Probe⁵⁾ identisch ist.

Eine Alkyl- oder Arylsubstitution in 7-Stellung führt zu erhöhter Umlagerungsneigung der tert. Alkohole. So kann der bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf **2** erwartete Alkohol **1f** im Temperaturbereich von 20–30° nicht mehr isoliert werden; vielmehr erhält man bei der Aufarbeitung zu 92% das Umlagerungsprodukt **3f**, ein sterisch einheitliches, prächtig kristallisierendes gelbes Trienon, das nach dem IR-Spektrum (KBr) sowohl *cis*- als auch *trans*-Doppelbindungen enthält (γ_{CH} 722 und 1005/cm). Beim Schmelzen des Trienons (83–88°) oder Umkristallisieren aus Petroläther bei 60–70° erhält man ein Isomerenmisch vom Schmp. 50–65°, während 1stdg. Erhitzen in siedendem Benzol in Gegenwart einer Spur Jod das stabilere *all-trans*-Keton **4f** vom Schmp. 91.5–93.5° liefert. Die IR- und NMR-Spektren, sowie das UV-Spektrum in Äthanol (λ_{max} 340, 268 m μ ; $\epsilon = 36600, 10270$) und die katalytische Hydrierung (Aufnahme von 3 Moläquiv. Wasserstoff) stehen mit der Struktur **4f** im Einklang.



Kuhn und *Staab*⁶⁾ beschrieben ein Octatrienophenon gleicher Struktur aber unterschiedlicher UV-Absorption in Äthanol (λ_{max} 337, 265 m μ ; $\epsilon = 23500, 7000$). Art und Richtung der Abweichungen lassen sich nach Überlegungen von *Zechmeister* und *Pinckard*⁷⁾ möglicherweise auf *cis*-angeordnete C=C-Doppelbindungen zurückführen.

Der isolierbare Alkohol **1e** schließlich nimmt hinsichtlich seiner Tendenz zur Umlagerung eine Mittelstellung zwischen **1d** und **1f** ein. Seine Umlagerung gelingt außer in siedendem Acetonitril auch in Substanz bei 80–100° und führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch *cis-trans*-isomerer Trienone **3e**, die mit Jod in

⁵⁾ R. Kuhn und Ch. Grundmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1325 (1937).

⁶⁾ R. Kuhn und H. A. Staab, Chem. Ber. **87**, 262 (1954).

⁷⁾ L. Zechmeister und J. H. Pinckard, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4144 (1954).

siedendem Benzol gemeinsam zum kristallinen *all-trans*-Keton **4e** isomerisieren. Die IR-, UV- und NMR-Spektren sowie die katalytische Hydrierung von **4e** zum Nonanon-(2) (**8e**) (Aufnahme von 3 Moläquiv. Wasserstoff) stützen die vorgeschlagene Struktur.

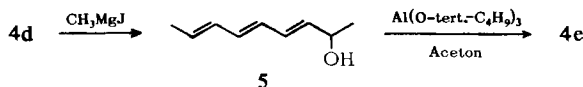
Nazarov und Mitarbb.⁸⁾ beschrieben ein aus Sorbinaldehyd und 2-Äthoxy-propen-(1) gewonnenes Präparat von *n*-Nonatrien-(2.4.6)-on-(8), dessen Daten allerdings von den eigenen, in der Tab. 3 zusammengestellten Werten zum Teil erheblich abweichen.

Tab. 3. Einige physikalische Daten des *n*-Nonatrien-(2.4.6)-ons-(8) (**4e**)

	Literatur ⁸⁾	diese Arbeit
λ_{\max} (ϵ)	229 $m\mu$ (11 220) 316 $m\mu$ (16 980) ^{a)}	— 297 $m\mu$ (41 100) 308 $m\mu$ (40 300) ^{b)}
n_D Schmp.	1.5453 (20°) Öl	1.6090 (30°) 28–30°

^{a)} In Äthanol. ^{b)} In *n*-Hexan.

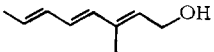
Um die Struktur zu beweisen, war daher eine unabhängige Synthese von **4e** erforderlich. Der Aldehyd **4d**⁵⁾ reagiert bei 0° mit Methylmagnesiumjodid (1.2-Addition) und liefert das luftempfindliche, in farblosen Kristallen erhältliche, bisher noch unbekannte *n*-Nonatrienol **5**.



Seine Struktur wird durch folgende spektroskopische Daten gesichert:

1) Das UV-Spektrum (*n*-Hexan) von **5** ist dem von Weedon und Woods⁹⁾ für den isomeren Alkohol **5a** angegebenen Spektrum (Äthanol) sehr ähnlich (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. $\lambda_{\max}(\epsilon)$ -Werte stellungsisomerer Methyl-octatrien-(2.4.6)-ole

5		5a
256 $m\mu$ (39 600)	258 $m\mu$ (45 500)	
265 $m\mu$ (55 000)	268 $m\mu$ (54 000)	
276 $m\mu$ (43 200)	280 $m\mu$ (43 500)	

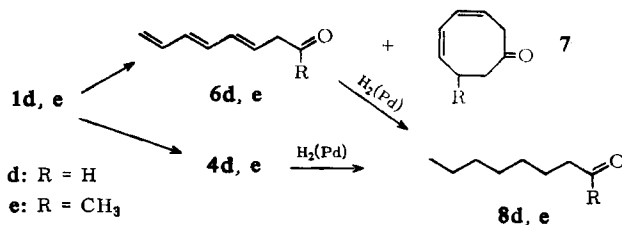
2) Das IR-Spektrum (KBr) von **5** zeigt neben der OH-Valenzschwingungsbande bei 3280/cm eine intensive *trans*- γ_{CH} -Bande bei 996/cm. Da andererseits keine Absorption im Bereich von 625–820/cm auftritt, darf man annehmen, daß **5** in *all-trans*-Konfiguration vorliegt.

3) Im NMR-Spektrum erscheint neben einem Multiplett zwischen 3.4 und 4.7 τ für die 6 olefinischen Protonen ein Quintett bei 5.7 τ für das tert. aliphatische Proton; die OH-Gruppe gibt Anlaß zu einem Singulett bei 6.27 τ , während sich die beiden Dubletts bei 8.2 und 8.75 τ den Protonen der beiden endständigen Methylgruppen zuordnen lassen.

⁸⁾ I. N. Nazarov, I. I. Nazarova und I. V. Torgov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **122**, 82 (1958), C. A. **53**, 1123f (1959).

⁹⁾ B. C. L. Weedon und R. J. Woods, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2687.

Die Oppenauer-Dehydrierung **5** → **4e** verläuft in ca. 75proz. Ausbeute. Das reine *all-trans*-Präparat vom Schmp. 28–30° erweist sich als identisch mit dem durch Umlagerung gewonnenen Keton **4e**. Eine langsame, z. T. andersartig verlaufende Umlagerung des 7-Methyl-cyclooctatrien-(1.3.5)-ols-(7) (**1e**) beobachtet man bei der säulenchromatographischen Reinigung des Alkohols; sie liefert neben **4e** ein offen-



kettiges Keton **6e** und in geringer Menge ein isomeres cyclisches Keton der wahrscheinlichen Struktur **7**. Während **7** durch eine 1.4-Addition des Methylmagnesiumjodids an das cyclische Keton **2** entstanden sein könnte, ist **6e** als ein weiteres Umlagerungsprodukt des Alkohols **1e** aufzufassen. An Hand der Absorptionsspektren läßt sich für **6e** die Struktur eines *all-trans*-n-Nonatrien-(1.3.5)-ons-(8) diskutieren: Das UV-Spektrum (n-Hexan) zeigt λ_{max} 261 μ mit einer Extinktion von 30400. Im IR-Spektrum (in Substanz) erscheint eine für nicht konjugierte Ketone charakteristische $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande bei 1710/cm; die ν_{CH} -Bande bei 3080 und die γ_{CH} -Bande bei 903 mit der dazugehörigen Oberschwingung bei 1805/cm weisen auf eine Vinylgruppe. Das Bandenpaar 1010, 977/cm läßt sich auf *trans*-angeordnete C=C-Doppelbindungen zurückführen. Im NMR-Spektrum schließlich findet man für die 7 olefinischen Protonen 2 Multipletts bei 4.0 und 4.8 τ , von denen das zweite den beiden endständigen Vinylprotonen zugeordnet werden kann. Das Signal der allylständigen Protonen in Nachbarschaft zur C=O-Gruppe erscheint bei 6.85, die endständige Methylgruppe als Singulett bei 7.9 τ . In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur steht das Ergebnis der katalytischen Hydrierung: **6e** nimmt 3 Moläquivalente Wasserstoff auf und liefert Nonanon-(2) (**8e**), das mit dem aus **4e** erhaltenen Keton identisch ist.

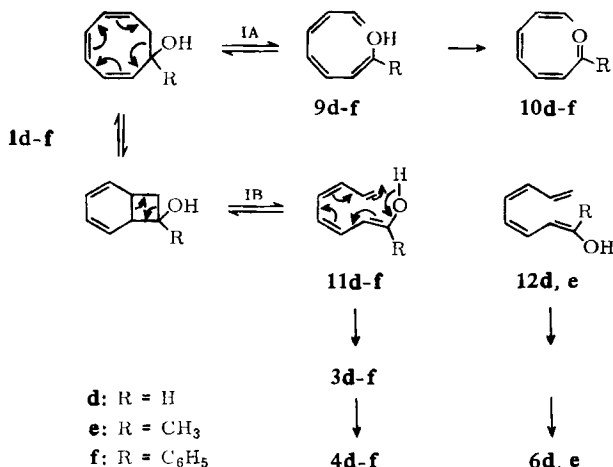
C. Diskussion der Ergebnisse

Für die geschilderten Ring-Ketten-Isomerisierungen läßt sich unter Einbeziehung stereochemischer Überlegungen ein einfacher Reaktionsmechanismus erörtern:

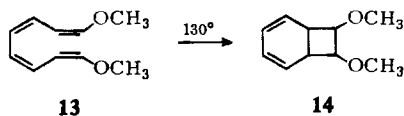
Danach besteht der erste, wohl geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer C—C-Spaltung durch cyclische Elektronenverschiebung. Dabei bilden sich aus den cyclischen Alkoholen offenkettige Enole, die in einem zweiten Reaktionsschritt zu den energetisch begünstigten Carbonylverbindungen tautomerisieren. Es ist anzunehmen, daß die Umlagerungen überwiegend oder ausschließlich auf dem Wege **IB** erfolgen, denn: 1) die eingesetzten Alkohole liegen bei 35° zu mindestens 90% in der bicyclischen Form vor. 2) Gemäß dem Verhalten anderer 7-substituierter Cyclooctatriene-(1.3.5)¹⁰⁾ sollte bei Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zwischen den je-

¹⁰⁾ W. Sanne, Festschrift Carl Wurster, S. 87, Ludwigshafen a. Rhein 1960.

weiligen Valenzisomeren noch weiter zugunsten der bicyclischen Form verschoben werden. 3) Die Isolierung des aus **1f** primär gebildeten 1-Phenyl-n-octatrien-(2.4.6)-ons-(1) (**3f**) mit sowohl *cis*- als auch *trans*-C=C-Doppelbindungen spricht kaum für das intermediäre Auftreten des Enols **9f** (Reaktionsweg IA), das zu einem *all-cis*-Keton **10f** führen müßte.



Die Reaktionsstufe IB scheint reversibel zu sein. Am Beispiel des *all-cis*-1.8-Dimethoxy-n-octatetraens-(1.3.5.7) (**13**) konnte *Meister*¹¹⁾ zeigen, daß auch die umgekehrte Reaktionsrichtung, also die intramolekulare Cycloaddition eines sterisch geeigneten, offenkettigen Tetraens, verwirklicht werden kann: **13** lagert sich bei 130°

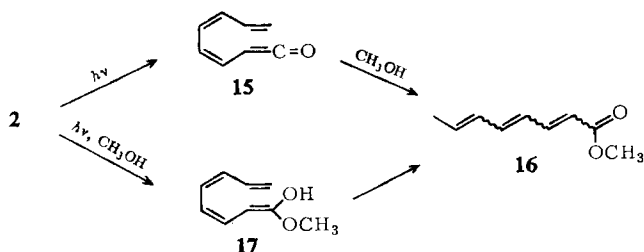


in sein cyclisches Isomeres **14** um. Im Falle der Alkohole **1d-f** kann jedoch die Teilreaktion IB irreversibel von links nach rechts ablaufen, da sich die primär gebildeten Enole durch Tautomerisierung dem Gleichgewicht entziehen; und zwar bilden sich aus der cyclischen Konformation mit *trans*-ständiger OH-Gruppe (**11d-f**) die Carbonylverbindungen **3d-f** (1.9-Wasserstoffverschiebung), aus den *cis*-Enolen **12d,e** entstehen **6d,e** (1.3-Wasserstoffverschiebung). Ob und wie weit diese 2. Art der Ring-Ketten-Isomerisierung in den Vordergrund tritt, scheint erheblich vom Lösungsmittel abzuhängen. Erhitzt man nämlich den sek. Alkohol **1d** statt in siedendem Acetonitril (Bildung von ausschließlich **3d**) in siedendem Methylcyclohexan, so erfolgt die Umlagerung trotz der höheren Temperatur wesentlich langsamer und führt zu Gemischen von **3d** und **6d**.

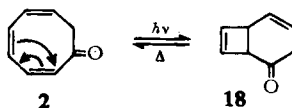
Thermische Ring-Ketten-Isomerisierungen von Cyclooctatrienen-(1.3.5) sind bisher nur bei 7.8-disubstituierten Vertretern bzw. deren bicyclischen Valenzisomeren

¹¹⁾ H. Meister, Chem. Ber. **96**, 1688 (1963).

bekanntgeworden¹²⁻¹⁵). Photochemisch lagert sich allerdings auch Cyclooctatrien-(1.3.5)-on-(7) (**2**), in Gegenwart von Methanol, in ähnlicher Weise um. Dabei bildet sich nach Büchi und Burgess¹⁶) über das Keten **15** 1-Methoxycarbonyl-heptatrien-



(1.3.5) (**16**). Im Hinblick auf die eigenen Ergebnisse darf man jedoch an Stelle des Ketens eher das Halbketal **17** als Zwischenprodukt annehmen. Dafür spricht u. a. die photochemische Isomerisierung von **2** zu dem bicyclischen Keton **18** in Abwesenheit von Methanol¹⁶). Eine Keten-Zwischenstufe erscheint hierbei wenig wahrscheinlich. Vielmehr dürfte **18** auf dem Wege einer einfachen Valenzisomerisierung im Sinne der eingezeichneten Pfeile gebildet werden.



Herrn Professor Dr. K. Hafner danke ich sehr herzlich für die Förderung dieser Arbeit und für seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danke ich für die Überlassung von Cyclooctatetraen, Fräulein M. Woschéé für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 2 aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 5 A und die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 bzw. dem Perkin Elmer R 10 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Präparative Operationen, bei denen luftempfindliche Verbindungen beteiligt waren, wurden in N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben. Für die Säulenchromatographien diente Al_2O_3 der Fa. M. Woelm, Eschwege.

7-Acetoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (**1b**): Zu 25 g (305 mMol) wasserfreiem *Natriumacetat*, in 330 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Rühren und Kühlen bei 10° 56.5 g (305 mMol) *7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5)* (**1a**) innerhalb 10 Min. zugetropft. Man ließ 24 Stdn. bei 20° reagieren, frittierte das ausgefallene NaBr ab und engte die Mutterlauge i. Vak. (Badtemp. 35°) auf ca. 150 ccm ein, wobei weiteres Salz ausfiel. Man ließ erneut 24 Stdn. bei 20° reagieren und destillierte dann den restlichen Eisessig wie oben angegeben ab. Nach Aufarbeitung mit Äther/wäßr.-gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde in der wäßr. Phase der Gehalt

¹²) A. C. Cope und D. J. Marshall, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3208 (1953).

¹³) R. Anet, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 720.

¹⁴) H. Hoever, *Tetrahedron Letters* [London] **1962**, 255.

¹⁵) T. S. Cantrell und H. Shechter, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3300 (1963).

¹⁶) G. Büchi und E. M. Burgess, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3104 (1962).

an NaBr titrimetrisch bestimmt; Gesamtausb. an NaBr 26.4 g (85%). Die äther. Auszüge wurden nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels bei 10^{-4} Torr (Badtemp. 20–50°) umkondensiert. Aus 40.5 g hellgelben Öls destillierte man über eine 30-cm-Widmer-Spirale nichtumgesetztes bicyclisches Ausgangsprodukt vom Sdp._{0.1} 34–40° ab. Aus dem Rückstand ließen sich durch Destillation ohne Kolonnenaufsatz 23.6 g (47%) **1b** vom Sdp._{0.2} 45–46° und n_D^{20} 1.5074 isolieren.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164.2) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 72.49 H 7.55

IR (in Substanz): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1735; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1615, 1580; δ_{CCH_3} 1370; γ_{CH} 715/cm (*cis*).

7-Hydroxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (**1d**)

a) Aus **1b**: Zu 24 mMol *Lithiumaluminiumhydrid* in 100 ccm Äther ließ man unter Rühren bei –34° 3.9 g (24 mMol) des *Acetats 1b*, in 15 ccm Äther gelöst, in 10 Min. zutropfen; dabei stieg die Temp. auf –23°. Man entfernte das Kühlbad, so daß bei weiterem Rühren die Temp. nach 1/2 Stde. +10° erreichte, erwärmte noch 5 Min. auf 20° und zersetzte bei –20° mit 1.35 g (15 mMol) Essigester und bei 0° mit 5 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung. Mit einer Fritte wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Äther gewaschen, die äther. Lösung i. Vak. eingengt und das zurückbleibende Öl bei 10^{-4} Torr (Badtemp. 20–60°) umkondensiert. Bei der anschließenden Destillation lieferte das blaßgelbe Kondensat 1.56 g (54%) des *Alkohols 1d* vom Sdp._{0.35} 45.5–47.5° und n_D^{20} 1.5420.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.14 H 8.54

IR (in Substanz): ν_{OH} 3330; γ_{CH} 725, 710/cm (*cis*).

b) Aus **2**: Zu 9.75 mMol *Lithiumaluminiumhydrid* in 35 ccm Äther wurden unter Eiskühlung und Rühren in 15 Min. 2.18 g (18.2 mMol) *Cyclooctatrienon (2)* in 10 ccm Äther so zutropft, daß die Temp. nicht über +8° anstieg. Man ließ 1 Stde. bei +4° nachreagieren und zersetzte unter Kühlung mit 2 ccm Essigester, dann mit 5 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung. Nach Abfritten und Waschen mit Äther erhielt man eine gelbe Lösung, die i. Vak. eingengt wurde. Der Rückstand wurde bei 0.1 Torr (Badtemp. 35–60°) umkondensiert und das Kondensat (1.3 g) an Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. III) chromatographiert. Nach Abtrennen eines Petroläther-Vorlaufs ließ sich mit Petroläther/Benzol (9:1) eine kleine Menge *n-Octatrien-(2.4.6)-al (4d)* isolieren. Mit Petroläther/Benzol (1:1) und schließlich mit reinem Benzol erhielt man 0.5 g eines nur wenig durch Umlagerungsprodukte (vgl. u.) verunreinigten **1d** mit n_D^{20} 1.5500.

Bis-[cyclooctatrien-(1.3.5)-yl-(7)]-äther (1c): 1.5 g vorgereinigter *Alkohol 1d* wurden bei 0.8 Torr (Badtemp. 50–70°) destilliert. Dabei kondensierte der größere Teil unter Wasserabspaltung zum *Äther 1c*, der sich durch Destillation bei 0.1 Torr isolieren ließ (Sdp._{0.1} 87°, n_D^{20} 1.5580). Zur weiteren Reinigung wurde das hochviskose Öl bei 10^{-3} Torr (Badtemp. 50°) umkondensiert. Man erhielt ein gelbes Öl vom n_D^{20} 1.5573, das als sehr luftempfindliche Verbindung bei der Analyse etwas zu niedrige CH-Werte lieferte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ (226.3) Ber. C 84.92 H 8.02 Gef. C 83.84 H 7.85

IR (in Substanz): $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 1130; γ_{CH} 720/cm (*cis*).

Thermische Umlagerung von 1d: 115 mg **1d** in 15 ccm Acetonitril wurden 3.5 Stdn. rückfließend gekocht. Einengen der Reaktionslösung und Umkondensieren bei 0.2 Torr (Badtemp. 40–45°) ergaben 100 mg (87%) *n-Octatrien-(2.4.6)-al* als *cis-trans*-Isomerengemisch (**3d**).

IR (in Substanz): $\nu_{\text{O}=\text{CH}}$ 2705; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1670; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1605; $\delta_{\text{C}-\text{CH}_3}$ 1385; γ_{CH} 1010, 990 (*trans*); γ_{CH} 718/cm (*cis*).

Das Kondensat wurde in 10 ccm Benzol mit einer Spur *Jod* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen hinterblieben gelbe Kristalle, die in Äther mit Magnesiumspänen von

Jod befreit wurden. Filtration und Abdampfen des Äthers erbrachte nach zweimaliger Umkristallisation aus wenig Petroläther reines *all-trans-n-Octatrien-(2.4.6)-al* (**4d**) vom Schmp. 59–62°.

IR-, UV- und NMR-Spektren sowie der Schmp. (Misch-Schmp.) entsprechen den Daten einer authent. Probe⁵⁾ von **4d**.

7-Methyl-cyclooctatrien-(1.3.5)-ol-(7) (**1e**): Zu einer Grignard-Lösung aus 2.40 g (100 mg-Atom) Mg und 14.2 g (100 mMol) *Methyljodid* in 70 ccm Äther wurden unter Eiskühlung und Rühren 11.5 g (96 mMol) **2** in 20 ccm Äther innerhalb 30 Min. so zugetropft, daß die Temperatur 10° nicht überstieg. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitze man 5 Min. zum Sieden, zersetzte unter Kühlung mit 50 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung, trennte die Ätherlösung ab, extrahierte die wäßr. Phase 4mal mit je 25 ccm Äther und engte die vereinigten Ätherextrakte nach dem Trocknen über Na₂SO₄ i. Vak. ein. Es blieben 11.5 g eines roten Öls zurück. Bei der anschließenden Säulenchromatographie an Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. III) ließen sich zuerst 1.5 g an Verunreinigungen (u. a. Styrol und Biphenyl) mit Petroläther eluieren. Mit Benzol und Äther folgten eine Ketonfraktion I (4.5 g) und eine Alkoholfraktion II (5.3 g). Aus II konnten durch Destillation neben 0.5 g einer überwiegend aus den Ketonen **3e**, **6e** und **7** bestehenden Fraktion (vgl. u.) 3.0 g (23%) **1e** vom Sdp._{0.3} 38–46° und n_D^{20} 1.5321–1.5435 gewonnen werden.

Höhere Reinheitsgrade von **1e** erzielte man, allerdings unter Verlusten, durch erneute Säulenchromatographie. Ausgehend von 2.3 g des vorgereinigten Alkohols ließen sich mit Petroläther/Benzol (1:1) die noch beigemengten und die neu gebildeten Ketone (0.71 g) entfernen. Mit reinem Benzol und Benzol/Äther (4:1) erhielt man neben 0.75 g eines Präparates vom n_D^{20} 1.5298 0.55 g sehr reinen *Alkohol 1e* vom Sdp._{0.1} 35–40° (Bad) und n_D^{20} 1.5228. Das viskose Öl kristallisierte beim Kühlen und schmolz oberhalb 20°; luftempfindlich, daher zu niedriger C-Wert.

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 78.28 H 8.80

IR (in Substanz): ν_{OH} 3360; γ_{CH} 748, 683/cm (*cis*).

Hydrierung des Alkohols 1e: 100 mg (0.74 mMol) **1e** wurden in 14 ccm Essigester in Gegenwart von Pd bei Normaldruck mit *Wasserstoff* geschüttelt. Nach 1/2 Stde. waren 31.6 Nccm H₂ (ber. 33 Nccm für 2 C=C) aufgenommen worden. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels gewann man 90 mg (87%) farbloses Öl vom Sdp._{0.85} 38–43° (Bad) und der wahrscheinlichen Struktur eines *7-Methyl-bicyclo[4.2.0]octanols-(7)*. IR (in Substanz): ν_{OH} 3340/cm.

Thermische Umlagerung von 1e: 2.8 g **1e** (n_D^{20} 1.5321–1.5435) wurden bei 12 Torr destilliert. Nachdem bei ca. 90° eine plötzliche Farbvertiefung eingetreten war, destillierte ein gelbliches Öl (2.6 g), das sich als ein Gemisch *cis-trans*-isomerer *n-Nonatrien-(2.4.6)-one-(8)* (**3e**) vom Sdp.₁₂ 105–116° und n_D^{20} 1.5815–1.5980 erwies.

IR (in Substanz): $\nu_{C=O}$ 1665; $\nu_{C=C}$ 1605, 1590; δ_{C-CH_3} 1360; γ_{CH} 1000 (*trans*); γ_{CH} 718/cm (*cis*).

Das Gemisch der *2.4-Dinitro-phenylhydrazone* (Schmp. 174–188°) ließ sich durch frakt. Kristallisation aus Essigester nicht auftrennen, ergab aber eine korrekte CHN-Analyse:

C₁₅H₁₆N₄O₄ (316.3) Ber. C 56.92 H 5.10 N 17.71 Gef. C 56.73 H 5.27 N 17.42

Für die *katalytische Hydrierung* des *cis-trans-3e*-Gemisches wurden 940 mg (6.9 mMol) in 10 ccm Essigester mit Pd bei Normaldruck mit *Wasserstoff* geschüttelt. In 90 Min. wurden 473 Nccm H₂ aufgenommen (ber. 465 Nccm für 3 C=C). Nach Filtration, Einengen und

Destillieren erhielt man 0.88 g (90%) *Nonanon-(2)* (**8e**) vom Sdp.₁₁ 78–79° und n_D^{20} 1.4240. *Semicarbazon*: Schmp. 120–120.5° (Lit.⁸): 120–120.5°).

Zur *Isomerisierung* des *cis-trans-3e*-Gemisches wurden 1.1 g (n_D^{20} 1.5815) analog der Isomerisierung von *cis-trans-3d* in Benzol mit *Jod* behandelt. Man erhielt 0.9 g des *all-trans-Ketons 4e* vom n_D^{20} 1.6010, durch 4maliges Umkristallisieren aus Petroläther Kristalle vom Schmp. 27–29.5°.

IR (KBr): γ_{CH} 1000/cm (*trans*), keine γ_{CH-cis} -Bande.

NMR (CDCl₃): 2 Multipletts bei 2.8 und 3.7 τ für die 6 olefinischen Protonen, 1 Singulett und 1 Dublett für die beiden endständigen Methylgruppen bei 7.7 und 8.1 τ ($J = 5$ Hz).

Spektren, Schmp. und Misch-Schmp. sprechen für die Identität mit dem aus *all-trans-4d* synthetisierten Keton **4e** (vgl. u.).

all-trans-Nonatrien-(2.4.6)-ol-(8) (**5**): Zu einer Grignard-Lösung aus 0.75 g (31 mg-Atom) Mg und 4.45 g (31 mMol) *Methyljodid* in 30 ccm Äther wurden unter Eiskühlung und Rühren 3.5 g (29 mMol) **4d** in 15 ccm Äther in 30 Min. so zugetropft, daß die Temp. nicht über +10° anstieg. Man ließ 5 Min. bei 30° nachreagieren und dann unter erneuter Eiskühlung 5 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung zutropfen. Nach Abtrennen und Waschen des Niederschlags mit etwas Äther wurde die Mutterlauge i. Vak. eingengt und der kristalline Rückstand bei 10⁻⁴ Torr (Badtemp. 50–60°) umkondensiert: 2.5 g (63%) farbloses, kristallines Kondensat. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther isolierte man 1.12 g für präparative Zwecke hinreichend reinen *Alkohol 5* vom Schmp. 45–53°. Zur Analyse wurde der Alkohol erneut 2mal aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 52–55°; wegen seiner hohen Luftempfindlichkeit ergab sich jedoch ein zu niedriger C-Wert.

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.22 H 10.21 Gef. C 77.25 H 10.14

all-trans-Nonatrien-(2.4.6)-on-(8) (**4e**) aus **5**: Eine Lösung von 1.12 g (8.1 mMol) **5** (Schmp. 45–53°) in 75 ccm Benzol und 35 ccm Aceton wurde mit 3.5 g (14.2 mMol) *Al(O-tert.-C₄H₉)₃* 22 Stdn. unter Rühren rückfließend gekocht. Man neutralisierte mit verd. Schwefelsäure bei Eiskühlung, trennte die organische Phase ab und extrahierte 3 mal mit insgesamt 120 ccm Äther. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Nach Umkondensieren des Rückstandes bei 0.1 Torr (Badtemp. 40–70°) erhielt man 1.21 g eines gelben Öls, das an Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. III) chromatographiert wurde. Die Verunreinigungen ließen sich mit reinem Petroläther, das Keton **4e** mit Petroläther/Benzol (1:1) eluieren. Nach dem Einengen des Eluats blieben 860 mg (77%) eines gelben, bei 0° kristallisierenden Öls zurück, das sich nach 2maligem Umlösen aus Petroläther als reines *all-trans-Keton 4e* vom Schmp. 28–30° und n_D^{20} 1.6090 erwies. Das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* schmolz bei 171–173° (Lit.⁸): 170–172°).

C₁₅H₁₆N₄O₄ (316.3) Ber. C 56.92 H 5.10 N 17.71 Gef. C 56.84 H 5.27 N 17.35

n-Nonatrien-(1.3.5)-on-(8) (**6e**): Die bei der säulenchromatographischen Vorreinigung von **1e** erhaltene Ketonfraktion I von 4.5 g (vgl. S. 3180) lieferte nach Destillation 2.3 g eines gelben Öls vom Sdp._{0.3} 49–62° und n_D^{20} 1.5535–1.5630. Erneute Chromatographie an Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. III) erbrachte, neben 0.5 g *cis-trans-isomere* Ketone **3e**, mit Petroläther/Benzol (4:1) ein weitgehend isomerenfreies *n-Nonatrien-(1.3.5)-on-(8)* (**6e**) vom Sdp._{0.3} 49–51° und n_D^{20} 1.5377.

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.71 H 8.73

Bei der *katalyt. Hydrierung* nahmen 125 mg (0.92 mMol) **6e** in 15 ccm Essigester in Gegenwart von Pd bei Normaldruck in 60 Min. 57 Nccm H₂ auf (ber. 61.8 Nccm für 3 C=C). Bei

80–85° (Bad)/11 Torr destillierten 110 mg (84%) *Nonanon-(2)* (**8e**), dessen *Semicarbazon* den Schmp.⁸⁾ von 119–120° hatte.

1-Phenyl-octatrien-(2.4.6)-on-(1) (**4f**): Zu einer Grignard-Lösung (50 mMol) aus 1.2 g (50 mg-Atom) Mg und 7.85 g (50 mMol) *Brombenzol* in 40 ccm Äther wurden 5.75 g (48 mMol) *Cyclooctatrienon (2)* in 10 ccm Äther unter Kühlung in 20 Min. so zugetropft, daß die Temp. nicht über 10° anstieg. Nach 10 Min. bei 20° zersetzte man unter Eiskühlung mit 5 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung. Das ausgefallene Salz wurde abgetrennt, mit Äther gewaschen und die Mutterlauge i. Vak. (Badtemp. 30°) eingeeengt. Man erhielt 8.7 g (92%) eines kristallinen gelben Rückstandes, der sich nach Umlösen aus Äther (Schmp. 83–88°) als *1-Phenyl-octatrien-(2.4.6)-on-(1)* (**3f**) erwies.

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1650; $\nu_{C=C}$ 1595, 1565; γ_{CH} 1005, Schulter bei 1015 (*trans*); γ_{CH} 722/cm (*cis*).

Zur *Isomerisierung* wurde **3f** analog der *Isomerisierung* von **3d,e** in Benzol mit Jod behandelt. Dabei bildete sich das *all-trans-Keton 4f* vom Schmp. 91.5–93.5°.

$C_{14}H_{14}O$ (198.3) Ber. C 84.79 H 7.11 Gef. C 84.42 H 7.01

IR (KBr): γ_{CH} 1015, Schulter bei 1005 (*trans*); keine Absorption bei γ_{CH} 722/cm (*cis*).

NMR ($CDCl_3$): mehrere Multipletts im Bereich von 1.9–4.5 τ (11) (aromatische und olefinische Protonen) und 1 Dublett ($J = 6$ Hz) bei 8.2 τ (3) (Methylgruppe).

Bei der *katalytischen Hydrierung* nahmen 459 mg (2.31 mMol) **4f** in 10 ccm Essigester in Gegenwart von Pd in 30 Min. 168 Nccm H_2 auf (ber. 156 Nccm für 3 C=C). Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 420 mg (91%) eines farblosen, bei ca. 0° kristallisierenden Öls vom Sdp._{0.001} 55–65° (Bad).

IR (in Substanz): $\nu_{C=O}$ 1685/cm.

[161/67]