

Enine aus Cyclooctatetraenoxid

Jürgen Hambrecht, Henner Straub und Eugen Müller*

Chemisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 2. Mai 1974

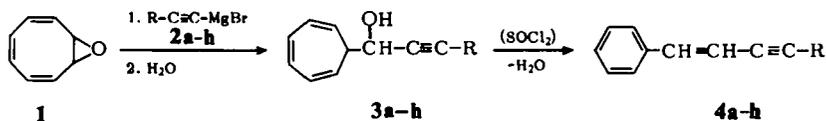
7,8-Epoxy-1,3,5-cyclooctatrien (Cyclooctatetraenoxid) (**1**) reagiert mit Äthynylmagnesiumbromiden **2** zu den Äthynyl-cycloheptatrienyl-carbinolen **3**, die mit Thionylchlorid in die Enine **4** übergeführt werden können.

Enynes from Cyclooctatetraene Oxide

7,8-Epoxy-1,3,5-cyclooctatriene (cyclooctatetraene oxide) (**1**) reacts with ethynylmagnesium bromides **2** to give the ethynyl-cycloheptatrienyl-carbinols **3**, which can be converted with thionyl chloride into the enynes **4**.

Unter dem Einfluß von lithiumorganischen Verbindungen erfährt 7,8-Epoxy-1,3,5-cyclooctatrien (Cyclooctatetraenoxid) (**1**) eine basenkatalysierte Isomerisierung zum 1,3,5-Cyclooctatrien-7-on¹⁾, während es mit den als Lewis-Säuren wirkenden magnesiumorganischen Verbindungen Addukte liefert, die sich vom 7-Formylcycloheptatrien ableiten^{2,3)}. Im Zusammenhang mit der Synthese von Polyeninen aus Cyclooctatetraen-dibromid und Alkynylmagnesiumbromiden⁴⁾ haben wir auch die Einwirkung der Acetylen-Grignard-Reagenzien **2** auf **1** untersucht. Wie erwartet erhielten wir hierbei unter Ringverengung eine Addition zu den bisher unbekanntenen Äthynyl-cycloheptatrienyl-carbinolen **3a–h**.

Da sich die Carbinole **3a–h** ihrerseits mit Thionylchlorid in Dimethylformamid glatt unter Aromatisierung zu den größtenteils⁵⁾ unbekanntenen Eninen **4a–h** dehydra-



	R		R
a	CH ₃	e	C ₆ H ₄ Br- (4)
b	C(CH ₃) ₃	f	CH=CH-C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅	g	CH=CH-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂ - (3, 4)
d	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ - (2, 4, 6)	h	[CH=CH] ₂ -C ₆ H ₅

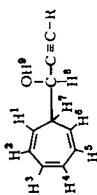
1) A. C. Cope und B. D. Tiffany, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4158 (1951).

2) M. Sugishita und T. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 174 (1967).

3) Auch bei der säurekatalysierten Umlagerung von **1** zu Phenylacetaldehyd tritt 7-Formyl-1,3,5-cycloheptatrien als Zwischenprodukt auf: C. R. Ganellin und R. Pettit, J. Chem. Soc. 1958, 576.

4) H. Straub, J. M. Rao und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1339.

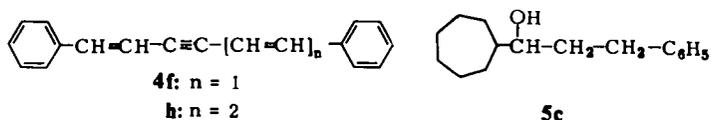
5) Vgl. Tab. 4.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Cycloheptatrienylcarbinole **3a-h** (δ -Werte in ppm; 0.5–0.6 M in CDCl₃)

3	H ⁸	H ⁹	H ⁷	H ^{1/6}	H ^{2/5}	H ^{3/4}	R
a	4.58 (m, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz $J_{8,R} = 2$ Hz	3.48 (s, 1)	1.98 (m, 1)	5.16–5.60 (m, 2)	6.0–6.38 (m, 2)	6.59 (t, 2)	1.77 (d, 3)
b	4.62 (d, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz	2.78 (s, 1)	1.98 (m, 1)	5.16–5.60 (m, 2)	6.03–6.38 (m, 2)	6.70 (t, 2)	1.20 (s, 9)
c	4.69 (d, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz	2.61 (s, 1)	2.03 (m, 1)	5.10–5.50 (m, 2)	5.93–6.25 (m, 2)	6.41 (t, 2)	6.92–7.38 (m, 5)
d	4.93 (d, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz	2.28 (s, 1)	1.9–2.3 (m, 1)	5.31–5.76 (m, 2)	6.10–6.50 (m, 2)	6.65 (t, 2)	2.23 (s, 3) 2.36 (s, 6) 6.85 (s, 2)
e	4.79 (d, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz	3.03 (s, 1)	2.15 (m, 1)	5.20–5.60 (m, 2)	6.00–6.40 (m, 2)	6.56 (t, 2)	7.00–7.45 (m, 4)
f	4.82 (dd, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz $J_{8,R} = 2$ Hz	2.21 (s, 1)	2.14 (m, 1)	5.27–5.66 (m, 2)	6.11–6.48 (m, 2)	6.68 (t, 2)	6.97 (d, 1) $J = 16$ Hz (E) 6.13 (dd, 1) 7.32 (m, 5)
g	4.80 (dd, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz $J_{8,R} = 2$ Hz	2.72 (s, 1)	2.12 (m, 1)	5.27–5.64 (m, 2)	6.06–6.44 (m, 2)	6.64 (t, 2)	6.84 (d, 1) $J = 16$ Hz (E) 6.00 (dd, 1) 3.84 (s, 6) 6.8–7.4 (m, 3)
h	4.77 (dd, 1) $J_{7,8} = 6.5$ Hz $J_{8,R} = 2$ Hz	2.31 (s, 1)	2.12 (m, 1)			5.18–7.0 (m, 10)	7.05–7.45 (m, 5)

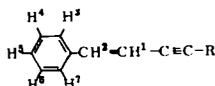
tisieren lassen, eröffnet die Synthesefolge $1 + 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ einen neuen, präparativ einfachen Zugang zu ω -alkylierten bzw. arylierten Derivaten des 1-Phenyl-1-buten-3-ins **4a–e**.

Die Ausbeuten an **3a–e** (55–75%) und **4a–e** (70–85%) hängen nur wenig von der Natur der Reste R ab. Nach dieser Methode lassen sich selbst die terminalen, konjugiert ungesättigten Acetylene **2f** und **h** in nahezu ähnlich guten Ausbeuten mit dem Styrylrest zu den ω, ω' -Diphenylpolyenenin **4f** und **h** verlängern, während eine analoge doppelte Umsetzung des Äthynylbis(magnesiumbromids) (**2**; R = MgBr) mit zwei mol **1** zum Polyenin **4f** nicht gelingt.



Die Strukturen der Verbindungen **3** und **4** gehen eindeutig aus ihren Massen-, IR-, UV- und vor allem ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tab. 1 und 2) hervor. So läßt sich

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Enine **4a–h** (δ -Werte in ppm, in CDCl_3)



4	H ¹	H ²	R	H ³⁻⁷
a	5.4–7.0 (m, 2) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$ $J_{1,2} = 13 \text{ Hz (Z)}$ $J_{1,R} = 2.5 \text{ Hz}$		1.94 (m, 3) $J_{1,R} = 2.5 \text{ Hz}$	7.7–7.95 (m, 1) 7.0–7.45 (m, 4)
b	5.4–7.0 (m, 2) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$ $J_{1,2} = 13 \text{ Hz (Z)}$		1.31 (s, 9) 1.83 (s, 9)	7.7–7.9 (m, 1) 7.16–7.37 (m, 4)
c	6.27 (d, 1) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$	7.03 (d, 1)		7.1–7.55 (m, 10)
d	6.44 (d, 1) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$	7.03 (d, 1)	2.29 (s, 3) 2.44 (s, 6) 6.88 (s, 2)	7.1–7.5 (m, 5)
e	6.29 (d, 1) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$	7.03 (d, 1)		7.1–7.55 (m, 9)
f		7.03 (d, 2) 6.34 (d, 2) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$		7.22–7.5 (m, 10)
g		3.88 (s, 6) 5.96–7.16 (m, 4) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$		7.18–7.5 (m, 5) 6.79–7.0 (m, 3)
h		5.7–7.16 (m, 6) $J_{1,2} = 16 \text{ Hz (E)}$		7.16–7.56 (m, 10)

zum Beispiel in den Spektren von **3** neben den spezifischen Resonanzen der Reste R der Cycloheptatrienyl-Rest durch sein charakteristisches Aufspaltungsmuster⁶⁾ erkennen. Auch die Konfiguration der Styrylreste in **4** kann u. a. ¹H-NMR-spektroskopisch festgestellt werden: alle kristallisierenden Kohlenwasserstoffe **4c–h** liegen in der *all-trans*-Form vor, die Öle **4a, b** dagegen als *cis-trans*-Gemische. Das genaue *cis-trans*-Verhältnis läßt sich gaschromatographisch zu 46:54 für **4a** und 38:62 für **4b** bestimmen.

Als chemischer Strukturbeweis für **3** kann auch die am Beispiel des Carbinols **3c** durchgeführte katalytische Hydrierung gelten, bei der 5 mol Wasserstoff aufgenommen werden unter Bildung des Cycloheptan-Derivates **5c**. Die Struktur des farblosen, viskosen Öls **5c** ist durch die Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren gesichert. In ähnlicher Weise sollten auch aus den übrigen Cycloheptatrienyl-carbinolen **3** die entsprechenden Cycloheptyl-carbinole der Struktur **5**⁷⁾ zugänglich sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Universität Tübingen durchgeführt. Die UV-Spektren in Chloroform wurden mit dem Cary 14, die IR-Spektren (Feststoffe in KBr, Öle in reiner Phase) mit dem Perkin-Elmer 21, die ¹H-NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit dem Varian A-60-A (δ -Werte, TMS als interner Standard) und die Massenspektren mit dem MS 9-Gerät der Firma AEL aufgenommen. Alle Versuche wurden unter reinem Stickstoff durchgeführt.

Cycloheptatrienylcarbinole 3a–h: Zu einer durch Umgrignardierung aus Äthylmagnesiumbromid und den entsprechenden Acetylenen hergestellten ca. 0.02 M Lösung von Äthynylmagnesiumbromid **2a–h** in absol. Äther tropft man unter Eiskühlung 2.4 g (20 mmol) 7,8-Epoxy-1,3,5-cyclooctatrien (**1**), rührt 2 h bei Raumtemp., dann 1 h unter Rückfluß. Anschließend kühlt man ab, zersetzt mit Wasser und konz. Ammoniumchlorid-Lösung und extrahiert mit Äther. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand an Kieselgel (Akt.-St. III) mit Benzol, dann Chloroform chromatographiert. Die Laufmittel werden abgezogen und das Rohprodukt destilliert (**3a, b, c, e, g**), bzw. aus Petroläther 50–70°C/Benzol (6:1) umkristallisiert (**3d, f, h**) (s. Tab. 3).

Enine 4a–h: Zu einer Lösung von 10 mmol **3a–h** in 20 ml dest. *N,N*-Dimethylformamid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 1.8 g (15 mmol) dest. Thionylchlorid in 5 ml dest. *N,N*-Dimethylformamid. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp. und versetzt mit 10 ml verd. Salzsäure sowie 40 ml Äther. Die Ätherphase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt und der Rückstand an Kieselgel (Akt.-St. III) mit Petroläther 50–70°C/Benzol (5:1) chromatographiert. Die Laufmittel werden abgezogen und die Rohprodukte destilliert bzw. aus Methanol (**4c, e**), Chloroform (**4d**), Methanol/Benzol (6:1) (**4f, g, h**) umkristallisiert (s. Tab. 4).

⁶⁾ H. Kessler und E. Müller, *Z. Naturforsch.* **22B**, 283 (1967); H. Günther und R. Wenzel, ebenda **22B**, 389 (1967).

⁷⁾ S. auch hierzu Lit.²⁾

Tab. 3. Physikalische Daten, Ausbeuten und analytische Werte der Cycloheptatrienylcarbinole 3a-h

Systematischer Name	Eigenschaften	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			IR (cm ⁻¹) νOH νC≡C	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (log ε)
				C	H	Br		
1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)- 2-butin-1-ol (3a)	farbloses Öl	75	C ₁₁ H ₁₂ O (160.2)	Ber. 82.47 Gef. 82.27	7.55 7.43	—	3320 2210	259 (3.61)
1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)- 4,4-dimethyl-2-pentin-1-ol (3b)	farbloses Öl	56	C ₁₄ H ₁₈ O (203.3)	Ber. 83.12 Gef. 82.91	8.97 8.78	—	3320 2210	259 (3.56)
1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)- 3-phenyl-2-propin-1-ol (3c)	farbloses Öl	65	C ₁₆ H ₁₄ O (222.3)	Ber. 86.45 Gef. 86.63	6.35 6.44	—	3300 2210	253 (4.32)
1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)- 3-mesityl-2-propin-1-ol (3d)	farbloser Nadeln Schmp. 103°C	57	C ₁₉ H ₂₀ O (264.3)	Ber. 86.32 Gef. 86.49	7.63 7.79	—	3300 2240	254 (4.41)
3-(4-Bromphenyl)-1-(2,4,6-cyclohepta- trien-1-yl)-2-propin-1-ol (3e)	helligelbes Öl	64	C ₁₆ H ₁₃ BrO (301.2)	Ber. 63.81 Gef. 63.61	4.35 4.58	26.53 26.31	3300 2220	253 (4.41) 262 (4.34)
1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)- 5-phenyl-4-penten-2-in-1-ol (3f)	farbloser Nadeln Schmp. 74°C	68	C ₁₈ H ₁₆ O (248.3)	Ber. 87.06 Gef. 87.15	6.49 6.48	—	3310 2170	288 (4.53) 307 (4.25)
1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)- 5-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-penten- 2-in-1-ol (3g)	helligelbes Öl	52	C ₂₀ H ₂₀ O ₃ (308.3)	Ber. 77.89 Gef. 77.61	6.54 6.75	—	3460 2210	295 (4.45) 318 (4.37)
1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)- 7-phenyl-4,6-heptadien-2-in-1-ol (3h)	helligelbe Nadeln Schmp. 57°C	41	C ₂₀ H ₁₈ O (274.3)	Ber. 87.56 Gef. 87.37	6.61 6.45	—	3290 2180	315 (4.56) 324 (4.49)

Tab. 4. Physikalische Daten, Ausbeuten und analytische Werte der Enine 4a—h

Systematischer Name	Eigenschaften	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Br	IR (cm ⁻¹) νC≡C	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm) (log ε)
1-Phenyl-1-penten-3-in (4a)	farbloser Öl Sdp. 32°C/0.015 Torr (Lit. ⁸⁾ 100 bis 105°C/3 Torr)	87	C ₁₁ H ₁₀ (142.2)	Ber. 92.91 7.04 — Gef. 93.07 7.00 —	2230 2190	284 (4.29) 295 (4.21)
5,5-Dimethyl-1-phenyl-1-hexen-3-in (4b)	farbloser Öl Sdp. 49°C/ 0.015 Torr	82	C ₁₄ H ₁₆ (184.3)	Ber. 92.24 8.76 — Gef. 91.09 8.90 —	2210	286 (4.24) 296 (4.11)
1,4-Diphenyl-1-buten-3-in (4c)	farbloser Nadeln Schmp. 93°C (Lit. ⁹) 93°C)	70	C ₁₆ H ₁₂ (204.3)	Ber. 94.08 5.92 — Gef. 94.25 5.74 —	953	309 (4.41) 317 (4.36)
4-Mesityl-1-phenyl-1-buten-3-in (4d)	farbloser Nadeln Schmp. 66°C	72	C ₁₉ H ₁₈ (246.3)	Ber. 92.64 7.36 — Gef. 92.43 7.41 —	2170	326 (4.44) 318 (4.27)
4-(4-Bromphenyl)-1-phenyl-1-buten-3-in (4e)	farbloser Nadeln Schmp. 117°C	75	C ₁₆ H ₁₁ Br (283.2)	Ber. 67.86 3.91 28.22 Gef. 68.04 3.95 27.97	2150	322 (4.47) 342 (4.28)
1,6-Diphenyl-1,5-hexadien-3-in (4f)	helligelbe Kristalle Schmp. 130°C	83	C ₁₈ H ₁₄ (230.3)	Ber. 93.87 6.13 — Gef. 93.72 6.12 —	958	344 (4.56) 365 (4.37)
6-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-phenyl-1,5-hexadien-3-in (4g)	helligelbe Kristalle Schmp. 112°C	78	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ (290.3)	Ber. 82.73 6.25 — Gef. 82.50 6.21 —	2150	357 (4.59) 376 (4.30)
1,8-Diphenyl-1,3,7-octatrien-5-in (4h)	gelbe Kristalle Schmp. 146°C (Lit. ¹⁰) 146°C)	78	C ₂₀ H ₁₆ (256.3)	Ber. 93.71 6.29 — Gef. 93.86 6.25 —	985	365 (4.72) 386 (4.63)

8) H. Igeta, T. Tsuchiya und T. Nakai, Tetrahedron Lett. 1969, 2667.

9) J. H. Pinckard, B. Wille und L. Zechmeister, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1938 (1948).

10) M. Akhtar, T. A. Richards und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1959, 933.

1-Cycloheptyl-3-phenyl-1-propanol (5c): 432 mg (1.92 mmol) **3c** werden mit 450 mg Palladium auf Calciumcarbonat (5% Pd) in 30 ml thiophenfreiem Benzol bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 219.8 ml H₂ (≈ 5.1 Doppelbindungen) ist die Hydrierung beendet. Der Katalysator wird abfiltriert, das Benzol i. Vak. abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (Akt.-St. III) mit Benzol/Chloroform (4:1) chromatographiert. Man erhält ein farbloses Öl. Ausb. 89%.

IR: νOH 3320 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.97 ppm (s, 1); 2.63 (m, 2); 1.1–1.9 (m, 15); 3.30 (m, 1); 7.00 (s, 5). Das Signal bei δ = 1.97 ppm verschwindet nach D₂O-Austausch.

C₁₆H₂₄O (232.3) Ber. C 86.38 H 10.41 Gef. C 86.18 H 10.57

[168/74]