

Syntheseveruche von *all-cis*-1,2,3-Triformylcyclopropan und *all-cis*-1,2,3,4-Tetraformylcyclobutan

Ethelbert Blesinger und Gerhard Schröder*

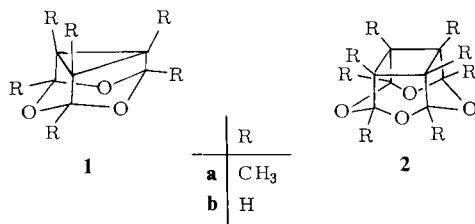
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 6. Dezember 1977

Some Experiments to Generate *all-cis*-1,2,3-Triformylcyclopropane and *all-cis*-1,2,3,4-Tetraformylcyclobutane

Ozonolysis of bullvalene (**3**) and the dimer **6** of COT followed by reduction should generate *all-cis*-1,2,3-triformylcyclopropane (**4**) and *all-cis*-1,2,3,4-tetraformylcyclobutane (**7**). We have been unable to isolate **4** and **7**. **4** escapes *via* an intermolecular "polymerisation" and **7** cyclizes intramolecularly giving the tetracyclic acetal **2b** of *all-cis*-1,2,3,4-tetraformylcyclobutane.

Criegee et al. synthetisierten **1a**¹⁾ und **2a**²⁾. Die Darstellungsbedingungen weisen darauf hin, daß **2a** thermodynamisch stabiler ist als das isomere *all-cis*-1,2,3,4-Tetraacetylcyclobutan. Eine analoge Aussage ist für **1a** nicht möglich. Uns interessieren die Stammverbindungen **1b** und **2b**. Neigen *all-cis*-1,2,3-Triformylcyclopropan (**4**) und *all-cis*-1,2,3,4-Tetraformylcyclobutan (**7**) zu einer intramolekularen Cyclisierung, die zu **1b** bzw. **2b** führt, oder bevorzugen sie eine intermolekulare Polymerisation? Um diese Frage zu beantworten, werden Bullvalen (**3**) und das dimere Cyclooctatetraen (**6**) ozonisiert und anschließend mit Dimethylsulfid reduziert.



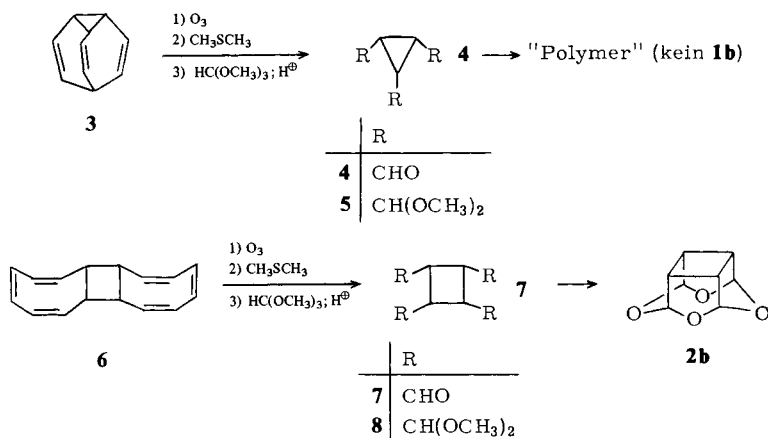
Die Aldehyde **4** und **7** lassen sich nicht isolieren. Mit Orthoameisensäureester/HCl bilden sich das Trisacetal **5** (42%; Schmp. 37–39°C) und das Tetrakisacetal **8** (45%; Schmp. 81–82°C). Trotz sorgfältiger Suche konnte bei **3** das zweite Spaltstück Tris(dimethoxymethyl)methan nicht gefunden werden.

Unterbleibt die Acetalisierung mit Orthoameisensäureester und werden die nach Abziehen des Lösungsmittels anfallenden harzigen Rückstände in Methylchlorid/HCl aufgenommen, so entsteht im Fall von **7** glatt **2b** (71%; Schmp. 232–234°C). **4** dagegen scheint keine Tendenz zur intramolekularen Cyclisierung zu zeigen. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden harzige

¹⁾ R. Criegee und H. Korber, Liebigs Ann. Chem. **756**, 95 (1972).

²⁾ R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H. G. Fischer, Chem. Ber. **93**, 1553 (1960).

(polymere) Rückstände isoliert, aus denen mit Orthoameisensäureester wiederum **5** hervorgeht ($\approx 22\%$).



Der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

all-cis-1,2,3-Triformylcyclopropan-tris(dimethylacetal) (**5**): 1.3 g (0.01 mol) Bullvalen (**3**)³⁾ werden in 20 ml Methanol und 60 ml Methylenchlorid bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert. Man bläst überschüssiges Ozon mit Stickstoff aus und versetzt bei -78°C mit 10 g Dimethylsulfid. Danach läßt man das Reaktionsgemisch unter Rühren auf ca. 20°C erwärmen. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende hellgelbe Harz wird in 20 ml Methanol aufgenommen und bei -78°C mit 7 g methanol. HCl (≈ 0.1 mol HCl) und 10 g Orthoameisensäure-trimethylester versetzt⁴⁾. Man läßt unter Rühren auf Raumtemp. kommen und erhitzt noch ca. 1 h unter Rückfluß. Man engt i. Vak. ein, neutralisiert mit gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, extrahiert zweimal mit je 50 ml Ether, trocknet und zieht den Ether ab. Das zurückbleibende Öl wird destilliert, Sdp. $55-60^\circ\text{C}/0.01$ Torr, und aus Ether bei -15°C kristallisiert: 1.1 g **5** (42%), Schmp. $37-39^\circ\text{C}$.

¹H-NMR (in CDCl₃, 60 MHz mit TMS als innerem Standard): $\tau = 8.61$ (symm. m, 3 H); 6.63 (s, 18 H); 5.40 (symm. m, 3 H).

C₁₂H₂₄O₆ (264.3) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.72 H 9.16 Molmasse M[®] - 31 = 233 (MS)

all-cis-1,2,3,4-Tetraformylcyclobutan-tetrakis(dimethylacetal) (**8**): 2.08 g (0.01 mol) dimeres Cyclooctatetraen (**6**)⁵⁾ werden in 40 ml Methylenchlorid und 20 ml Methanol bei -78°C ozonisiert. Man arbeitet weiter, wie bei **5** beschrieben. Zur Reduktion werden jedoch 20 g Dimethylsulfid und zur Acetalisierung 14 g methanol. HCl (≈ 0.2 mol HCl) und 20 g Orthoameisensäure-trimethylester eingesetzt. Das abgezogene Lösungsmittelgemisch wird fraktionierend destilliert. Bei Sdp. $52-56^\circ\text{C}$ (12 Torr) gehen 3.9 g (65%) Glyoxalbis(dimethylacetal) über, identifiziert

³⁾ G. Schröder, Chem. Ber. **97**, 3140 (1964).

⁴⁾ Zur Darstellung von Acetalen aus Ozoniden s.: F. Fricke, Synthesis **1974**, 507.

⁵⁾ Verbesserte Darstellung s.: G. Schröder, G. Kirsch und J. F. M. Oth, Chem. Ber. **107**, 460 (1974).

durch Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$, IR) mit einer authentischen Probe. Der nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende feste Rückstand wird aus Ether/Pentan umkristallisiert: 1.6 g (45%) **8** in farb. Kristallen vom Schmp. $81-82^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 60 MHz mit TMS als innerem Standard): $\tau = 7.68$ (symm. m, 4H); 6.63 (s, 24H); 5.68 (symm. m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (352.4) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.64 H 9.24 Molmasse 352 (MS)

*Versuch der Darstellung des tricycl. Acetals **1b** von all-cis-1,2,3-Triformylcyclopropan:* Das nach der Ozonolyse von **3** und Reduktion (nähere Angaben s. Synthese von **5**) anfallende Harz wird in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und bei -78°C 0.1 mol trockenes HCl eingeleitet. Man läßt auf Raumtemp. kommen und bläst überschüssiges HCl mit Stickstoff aus. Es wird 1 h rückflußgekocht, mit gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es fällt ein gelber harziger Rückstand an, der beim Versuch der Vakuumdestillation dunkelbraun wird. Mit Orthoameisensäure-trimethylester/HCl entsteht daraus – wie oben beschrieben – 0.6 g **5** (22%). Unterbleibt die Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat, so beobachten wir das gleiche Resultat.

*Tetracycl. Acetal **2b** des all-cis-1,2,3,4-Tetraformylcyclobutans.* Das nach der Ozonolyse von **6** und Reduktion (nähere Angaben s. Synthese von **8**) anfallende hellgelbe Harz wird in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und bei -78°C 0.1–0.2 mol trockenes HCl eingeleitet. Man läßt auf Raumtemp. kommen, bläst überschüssiges HCl mit Stickstoff aus und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt **2b** als farbloser Rückstand: 1.2 g (71%), Schmp. $232-234^\circ\text{C}$ (unter leichter Braunfärbung; aus THF).

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 90 MHz mit CHCl_3 als innerem Standard): $\tau = 6.56$ (schmales m, 4H); 4.04 (schmales m, 4H).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (168.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.05 H 4.88 Molmasse 168 (MS)

[430/77]