

Notizen

Hydrierung von Achtringacetylenen mit Alkoholen

Werner Spang und Michael Hanack*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 10. Oktober 1979

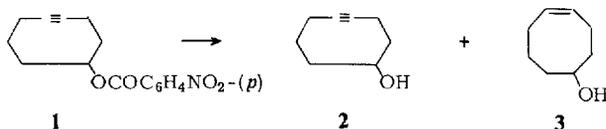
Hydrogenation of Eight-Membered Ring Acetylenes with Alcohols

Eight-membered ring acetylenes are reduced by ethanol and 2-propanol to the corresponding eight-membered ring olefins. In the case of *tert*-butyl alcohol no hydrogenation of the triple bond is observed under the conditions used (temperature: 100°C).

In der voranstehenden Publikation¹⁾ berichten *Krebs* und *Colberg* über eine neue Hydrierungsreaktion von gespannten Siebenringacetylenen. Mit Alkoholen reagieren diese zu Cycloalkenen und zu den Alkoholen entsprechenden Carbonylverbindungen. Die mechanistischen Untersuchungen sprechen für eine synchrone Übertragung der Wasserstoffatome aus einem Komplex mit Sechsringstruktur zwischen Cycloalkin und dem Alkohol¹⁾.

Im Rahmen unserer Arbeiten über transannulare Umlagerungen cyclischer Acetylderivate bei Solvolysereaktionen^{2,3)} haben wir die gleiche Hydrierungsreaktion bei Cyclooctinderivaten beobachtet. Über einige qualitative Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

Bei der Solvolyse von 4-Cyclooctin-1-yl-*(p*-nitrobenzoat) (**1**) in 50proz. wäßrigem Ethanol, gepuffert mit Triethylamin, entstanden keine bicyclischen Produkte, sondern durch direkte Substitution nur 4-Cyclooctin-1-ol (**2**) und überraschenderweise auch 4-Cycloocten-1-ol (**3**) (Tab. 1)³⁾.

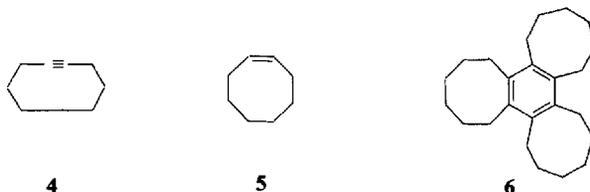


Tab. 1. Solvolyseprodukte von **1**. Temp. 75°C; Puffer Triethylamin;
Lösungsmittel 50proz. wäßriges Ethanol

Solvolyse-dauer	Solvolyseprodukte in %	
	2	3
1.5 d	95	5
22 d	47	53

Wie die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Solvolysedauer zeigt (Tab. 1), wird zunächst 4-Cyclooctin-1-ol (**2**) gebildet, das dann zu 4-Cycloocten-1-ol (**3**) weiterreagiert. Wird **2** in 50proz. wäßrigem Ethanol gelöst und 6 Wochen auf 75°C erwärmt, ist es quantitativ in **3** übergegangen.

Zur weiteren Untersuchung dieser Hydrierung gespannter Cycloalkine unter Solvolysebedingungen wurde Cyclooctin (4) als Modellverbindung in Ethanol, 2-Propanol und *tert*-Butylalkohol mehrere Tage auf 100 °C erwärmt. Um Hinweise auf den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, wurden die Hydrierungen auch unter Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Radikalfänger durchgeführt. Wie Tab. 2 zeigt, entsteht in Ethanol und in 2-Propanol in wechselnden Mengen Cycloocten (5), wobei Ethanol zu Acetaldehyd und 2-Propanol zu Aceton oxidiert wird. Während Aceton gaschromatographisch nachgewiesen wird, polymerisiert Acetaldehyd unter den Reaktionsbedingungen praktisch quantitativ.



Tab. 2. Reaktionsprodukte von Cyclooctin (4). Temp. 100 °C; Reaktionszeit 7 d

Lösungsmittel	Produktverhältnis 4:5 ^{a)}	
	4	5
Ethanol	52	48
Ethanol ^{b)}	50	50
2-Propanol	58	42
2-Propanol ^{b)}	57	43
<i>tert</i> -Butylalkohol	100	—
<i>tert</i> -Butylalkohol ^{b)}	100	—

^{a)} Zusätzlich wird in wechselnden Mengen trimeres Cyclooctin 6 gebildet.

^{b)} Zusatz von 20 mol-% 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol.

Wie Tab. 2 zeigt, wird die Produktzusammensetzung durch den Zusatz des Radikalfängers nicht merklich beeinflusst; ein radikalischer Mechanismus scheidet damit aus.

Da bei allen in Tab. 2 aufgeführten Solvolysen farblose Kristalle von trimerem Cyclooctin (6) entstanden waren, wurde eine weitere Versuchsreihe unter Pufferung mit Triethylamin durchgeführt. Dadurch konnte die von Säurespuren katalysierte Trimerisierung von 4 zu 6 vermieden werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Reaktionsprodukte von Cyclooctin (4). Temp. 100 °C; Solvolysedauer 5 d; Puffer Triethylamin; Standard Dodecan

Lösungsmittel	Reaktionsprodukte in %	
	4	5
Toluol	100	—
Ethanol	50	50
2-Propanol	60	40
<i>tert</i> -Butylalkohol	100	—

Die in den Tabellen 1–3 mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß Ethanol und 2-Propanol in der Lage sind, in einem nichtradikalischen Prozeß die Dreifachbindung auch in Cyclooctin (4) und in

Cyclooctinderivaten **1** zu hydrieren, wobei Cycloocten (**5**) bzw. das Cycloalkanol **3** entsteht. Die Alkohole gehen dabei in die entsprechenden Carbonylverbindungen über, wobei 2-Propanol, vermutlich aus sterischen Gründen, langsamer dehydriert wird als Ethanol. Im Vergleich zu den Siebenringacetylenen¹⁾ sind für die Hydrierung der weniger stark gespannten Cyclooctine höhere Temperaturen erforderlich (Tab. 1–3), bei Raumtemperatur wurde keine Reaktion beobachtet. *tert*-Butylalkohol reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht mit Cyclooctin (Tab. 2 und 3). Dies ist in Übereinstimmung mit dem von *Krebs* und *Colberg*¹⁾ vorgeschlagenen sechsgliedrigen Komplex aus Cycloalkan und Alkohol als Zwischenstufe der Hydrierungsreaktion.

Nachdem wir von den Arbeiten von *Krebs* und *Colberg*¹⁾ Kenntnis bekommen hatten, wurden keine weiteren Untersuchungen zum Mechanismus dieser Hydrierungsreaktion durchgeführt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil³⁾

*Reaktion von Cyclooctin (4)*⁴⁾ mit verschiedenen Alkoholen (Tab. 2): Je 0.108 g (1.0 mmol) **4** wurden in 0.230 g (5 mmol) Ethanol, 0.300 g (5 mmol) 2-Propanol bzw. 0.370 g (5 mmol) *tert*-Butylalkohol gelöst und unter Stickstoff in Glasampullen eingeschmolzen. In den mit b) gekennzeichneten Proben (Tab. 2) wurden zusätzlich 0.044 g (0.2 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol gelöst. Die Ampullen wurden 5 d in einem auf 100 °C thermostatisierten Ölbad belassen. Danach waren in allen Ampullen farblose Kristalle entstanden, die nach Abfiltrieren, Waschen mit Ethanol und Trocknen als trimeres Cyclooctin (**6**) identifiziert wurden. Schmp. 199 °C (Lit.⁵⁾ 197–198 °C); das IR-Spektrum stimmte mit dem einer authent. Probe überein.

Der flüssige Ampulleninhalt wurde mit Kapillar-GC (Glassäule, 26 m, Carbowax) untersucht, Cycloocten (**5**) durch Retentionszeitvergleich identifiziert und das Verhältnis der Peakflächen durch Integration bestimmt (Integrator Hewlett-Packard 3385 A).

Zur Vermeidung der säurekatalysierten Bildung von **6** wurde eine weitere Versuchsreihe unter Pufferzusatz durchgeführt (Tab. 3). Je 60 µl Cyclooctin (**4**), 16.7 µl Dodecan (Standard) und 16.7 µl Triethylamin (Puffer) wurden in je 1 ml Toluol, Ethanol, 2-Propanol und *tert*-Butylalkohol gelöst und wie oben beschrieben auf 100 °C erwärmt.

Nach 5 d wurden die Ampullen geöffnet und der Inhalt untersucht wie beschrieben. Diesmal war kein trimeres Cyclooctin (**6**) entstanden, das Verhältnis von **4** bzw. der Summe von **4** und **5** zu dem Standard Dodecan blieb während der Reaktionsdauer unverändert. Bei der Reaktion in Ethanol und 2-Propanol war Cycloocten (**5**) in unterschiedlichen Mengen entstanden (Tab. 3).

Literatur

- 1) *A. Krebs* und *H. Colberg*, Chem. Ber. **113**, 2007 (1980).
- 2) *M. Hanack* und *A. Heumann*, Tetrahedron Lett. **1969**, 5117; *M. Hanack*, *C. E. Harding* und *J. L. Deroque*, Chem. Ber. **105**, 421 (1972); *M. J. Chandy*, *L. R. Subramanian* und *M. Hanack*, ebenda **108**, 2212 (1975).
- 3) *M. Hanack* und *W. Spang*, Chem. Ber. **113**, 2015 (1980), vorstehend.
- 4) *H. Bühl*, *H. Gugel*, *H. Kolshorn* und *H. Meier*, Synthesis **1978**, 536.
- 5) *V. Franzen* und *H.-J. Joschek*, Liebigs Ann. Chem. **703**, 90 (1967).

[334/79]