

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN EINIGER
MONOSUBSTITUIERTER CYCLOOCTATETRAENE (1).

J. F. M. Oth und R. Merényi

Union Carbide European Research Associates, Bruxelles 18

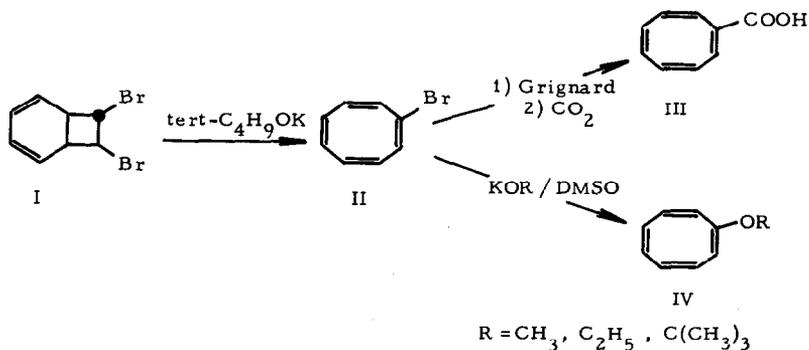
Th. Martini und G. Schröder

Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe.

(Received 28 April 1966)

Bei der Bromierung (2) des Cyclooctatetraens entsteht über die isolierbaren Zwischenstufen (3) des cis- und trans-7,8-Dibrom-cyclooctatriens-1,3,5 schliesslich trans-7,8-Dibrom-bicyclo[4.2.0]octadien-2,4 (I)(4). Mit Phenyllithium reagiert I unter HBr-Abspaltung zum Brom-cyclooctatetraen (II) (33%) (5). Von II gelangt man durch Halogen-Metall-Austausch mit Butyl-Lithium zu Cyclooctatetraenyl-Lithium, dessen Carbonisierung Cyclooctatetraen-carbonsäure (III) (60%) ergibt (6).

Wir berichten über modifizierte Synthese zur Darstellung der Verbindungen II und III sowie der Alkyl-cyclooctatetraenyl-äther IV. Ferner beschreiben und diskutieren wir die temperaturabhängigen NMR-Spektren von IV.



Synthese von II.

Zu einer Lösung von 10 g Dibromid I (2) (es können auch unbedenklich grössere Mengen eingesetzt werden) in 50 ml abs. Petroläther (Siedebereich: 40-50°) lässt man in einer N₂-Atmosphäre eine Suspension von 8.5 g Kalium-tert-butylat in 150 ml abs. Petroläther innerhalb einer halben Stunde portionsweise unter Rühren hinzufliessen (Temp. bis 35°). Anschliessend wird die Mischung noch 1.5 Stdn. bei 35° gerührt. Man filtriert, zieht den Petroläther am Rotationsverdampfer ab und destilliert den Rückstand, wobei 3.5 g einer gelben Verbindung übergehen, deren IR- und UV-Spektren mit den Angaben (5) für II übereinstimmen.

Synthese von III.

Man gibt in einen Reaktionskolben 9.1 g feine Mg-Späne und eine Lösung von 29.4 g II in 150 ml Äther. Dazu lässt man bei 0° eine Lösung von 30 g Dibromäthan in 150 ml Äther eintropfen. Nach Reaktionsende wird noch 3 Stdn. gerührt, anschliessend auf -75° abgekühlt und festes CO₂ eingebracht. Nach dem Aufarbeiten isoliert man 13.2 g einer gelben, kristallinen Verbindung, Fp 65° (nach dem Umkristallisieren aus Äther Fp 73°). Die IR- und UV-Spektren dieser Substanz stimmen mit den Angaben (6) für III überein.

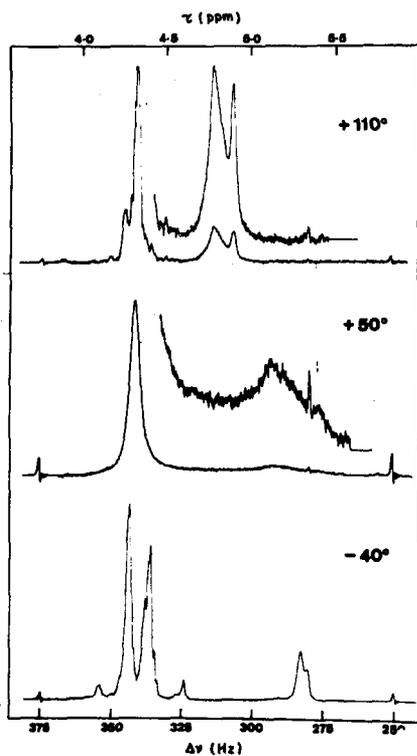
Synthese von IV.

Als Beispiel sei hier die Darstellung von Methoxy-cyclooctatetraen beschrieben. 0.125 Mol Kaliummethylat (7) werden in 100 ml abs. Dimethylsulfoxyd (DMSO) gelöst bzw. aufgeschlämmt. Dazu gibt man (unter N₂) bei ca. 20° eine Lösung von 4.8 g II in 50 ml DMSO. Man lässt 24 Stdn. bei ca. 20° stehen und arbeitet wie üblich (7) auf. Es destillieren 2.4 g gelbes C₉H₁₀O (Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.38 H 7.69), Sdp_{0.4} = 46-48°; n_D²⁰ = 1.5385. Die IR- und UV-Spektren stehen mit Struktur IV (R=CH₃) in Einklang. Die Darstellung von Äthoxy-(IV, R=C₂H₅, Ausbeute ca. 70-80%) (8) und tert-Butoxy-cyclooctatetraen (8a) (IV, R=C(CH₃)₃, Ausbeute ca. 70-80%), C₁₂H₁₆O (Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.75 H 9.11 Sdp_{0.02} = 35°, n_D²⁰ = 1.5155) erfolgt analog.

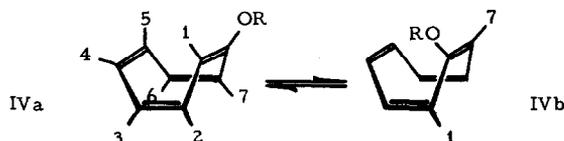
NMR-spektroskopische Untersuchungen an IV.

Anet (9) und Roberts (10) stellten kürzlich fest, dass Cyclooctatetraen und einige seiner Derivate temperaturabhängige NMR-Spektren zeigen und somit einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung unterliegen. Man kann auch sagen, dass die Doppelbindungen im Achtring dieser Moleküle fluktuieren. Die Cyclooctatetraenyl-alkyläther IV zeigen nun ebenfalls temperaturabhängige NMR-Spektren (11), wie am Beispiel des Methoxy- und tert-Butoxy-cyclooctatetraens gezeigt sei (Abbild. 1 und 2).

Abbild. 1: Olefinischer Bereich der NMR-Spektren von Methoxy-cyclooctatetraen.



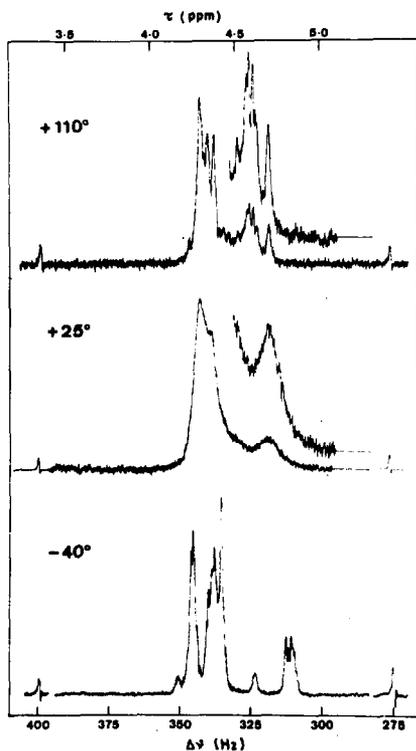
Abbild. 1 gibt den olefinischen Bereich (250 - 375 Hz)(12) der NMR - Spektren des Methoxy-cyclooctatetraens wieder. Die Spektren wurden bei -40° , $+50^\circ$ und $+110^\circ$ aufgenommen. (Die Lage des Resonanzsignals für die Methylgruppe ist temperaturunabhängig: 210 Hz i. e. $\tau = 6.50$ ppm). Das Signal für die olefinischen Protonen bei -40° besteht aus einer Gruppe von 4 Banden zentriert um 340 Hz ($\tau = 4.33$) und aus einem Dublett bei 281.3 Hz ($\tau = 5.32$) mit den relativen Intensitäten von 6:1. Das Dublett entspricht eindeutig dem zum Substituenten an der gleichen Doppelbindung α -ständigen Proton (s. Proton 1 in IVa).



Die Dublettstruktur geht auf eine Kopplung mit dem Proton 2 ($J_{12} = 2.0$ Hz) zurück. Das Multipllett erfasst die anderen Protonen. Unter diesem Multipllett erkennt man ein AB-Spektrum (die beiden kleinen flankierenden Signale sind Teil dieses AB-Spektrums), das den Protonen 6 und 7 zuzuordnen ist: Proton 7 liegt bei höheren, Proton 6 bei niederen Feldern. Die Protonen 2 und 3 erscheinen im Signal bei 337 Hz, die Protonen 4 und 5 im Signal bei 344 Hz. Diese Zuordnung wird durch detaillierte Berechnungen der temperaturabhängigen NMR - Spektren unterstützt (13). Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die olefinischen Resonanzbanden unter Verlust ihrer Feinstruktur. Die beiden Signale für die Protonen 1 und 7 koalescieren bei $+55^\circ$ und ergeben bei weiterem Erwärmen ein neues Signal bei 311 Hz, das schliesslich als Dublett erscheint. Die Dublettstruktur (6.4 Hz) geht auf die Bildung des Durchschnittswertes der Koppelungskonstanten $J_{12} = 2.0$ Hz und $J_{67} \approx 11$ Hz zurück. Für die anderen Protonen beobachten wir eine relativ scharfe Bande flankiert von einer Schulter. Die relative Intensität der beiden Signalgruppen ist jetzt 5:2. Diese Temperaturabhängigkeit der NMR - Spektren fusst darauf, dass durch schnelle und reversible Bindungsverschiebung die magnetische Umgebung der Protonen paarweise gleich wird (ausgenommen

ist Proton 4 mit unveränderter magnetischer Umgebung).

Abbild. 2: Olefinischer Bereich der NMR-Spektren von tert-Butoxy-cyclooctatetraen.



Abbild. 2 gibt den olefinischer Bereich der NMR-Spektren bei -40° , $+25^\circ$ und $+110^\circ$ für tert-Butoxy-cyclooctatetraen wieder. (Die Lage des Resonanzsignals für die tert-Butylgruppe ist temperaturunabhängig: 75 Hz i.e. $\tau = 8.75$). Im Prinzip gelten hier die gleichen Bemerkungen wie für Methoxy-cyclooctatetraen. Die folgenden Abweichungen verdienen Erwähnung:

- a) Das Signal (Spektrum bei -40°) des zum Substituenten an der gleichen Doppelbindung α -ständigen Protons ist um 312 Hz zentriert. Es steht dem Multiplett bei 338 Hz der anderen olefinischen Protonen wesentlich näher.
- b) Die beiden Hauptsignale (Spektrum bei -40°) des AB-Systems der Protonen 6 und 7 liegen nahe beisammen und erscheinen in der Bande zentriert um 333 Hz.
- c) Sowohl für das Dublett (Spektren bei -40° und bei $+110^\circ$) als auch für die anderen Resonanzsignale erkennt man eine ausgeprägte Feinstruktur.

Die temperaturabhängigen Spektren von Methoxy- und tert-Butoxy-cyclooctatetraen wurden an Hand der Theorie von Alexander (14) berechnet und reproduziert (13). Mit Hilfe dieser quantitativen Analyse der Spektren konnten die kinetischen Parameter der schnellen und reversiblen Bindungsverschiebung (x) hergeleitet werden. Sie sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

	$k (0^\circ)$ sec^{-1}	ΔE^* kcal/Mol	$\log_{10} A$
$\text{C}_8\text{H}_7 - \text{OCH}_3$	0.45 ± 0.05	17.0 ± 1	13.3 ± 1
$\text{C}_8\text{H}_7 - \text{O tert C}_4\text{H}_9$	6.0 ± 2	14.0 ± 2	12.0 ± 2

Die Geschwindigkeit der Bindungsverschiebung beim tert-Butoxy-cyclooctatetraen ist schneller als beim Methoxy-cyclooctatetraen. Zur Erklärung dieses Befundes gelten ähnliche Argumente, wie sie bereits beim Methoxy- und tert-Butoxy-bullvalen diskutiert worden sind (7): Aus sterischen Gründen kann die tert-Butoxygruppe nicht die für die Konjugation der Sauerstoff-Elektronen mit der Doppelbindung günstigste Konformation annehmen.

(x) Die Inversion des Cyclooctatetraenringes (9, 11) beeinflusst hier die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren nicht.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken G. S. und Th. M. sehr für die grosszügige Unterstützung der chemischen Untersuchungen.

Die NMR-Spektren wurden von Herrn Liènant an einem Varian A-60 Spektrometer aufgenommen.

Literatur:

- (1) IX. Mitteilung über Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung.
- (2) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* 560, 1 (1948).
- (3) R. Huisgen und G. Boche, *Tetrahedron Letters* (London), 1965, 1769.
- (4) A. T. Blomquist und A. G. Cook, *Chem. and Ind.* (London), 1960, 873.
V. Georgian, L. Georgian und A. V. Robertson, *Tetrahedron* (London), 19, 1219 (1963).
N. L. Allinger, M. A. Miller und L. A. Tushans, *J. org. Chem.*, 28, 2555 (1963).
- (5) A. C. Cope und M. Burg, *J. Amer. chem. Soc.*, 74, 168 (1952).
- (6) A. C. Cope, M. Burg und S. W. Fenton, *J. Amer. chem. Soc.*, 74, 173 (1952).
- (7) Vgl.: J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, *Chem. Ber.*, 98, 3385 (1965).
- (8) A. C. Cope, S. F. Schaeren und E. R. Trumbull, *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 1096 (1954).
- (8a) A. W. Krebs, *Angew. Chem.*, 77, 966 (1965).
Angew. Chem. internat. Edit., 4, 953 (1965).
- (9) F. A. Anet, *J. Amer. chem. Soc.*, 84, 671 (1962).
F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn und Y. S. Lin, *J. Amer. chem. Soc.*, 86, 3576 (1964).
- (10) J. D. Roberts, *Angew. Chem.*, 75, 20 (1963).
Angew. Chem. internat. Edit., 2, 53 (1963), Zitat 29.
D. E. Gwynn, G. M. Whitesides und J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.*, 87, 2862 (1965).
- (11) G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, *Angew. Chem.*, 77, 774 (1965).
Angew. Chem. internat. Edit., 4, 752 (1965).
- (12) Alle Werte in Hz beziehen sich auf Tetramethylsilan als Bezugssubstanz.
- (13) J. M. Gilles und J. F. M. Oth, unveröffentlicht.
- (14) S. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 37, 967 (1962).