

POLYMETHYLENCYCLOHEXANE AUS EXOCYCLISCHEN ALLENEN DURCH THERMISCHE UMLAGERUNG ¹⁾

Winfried Lenk und Henning Hopf*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Schleinitzstrasse,
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

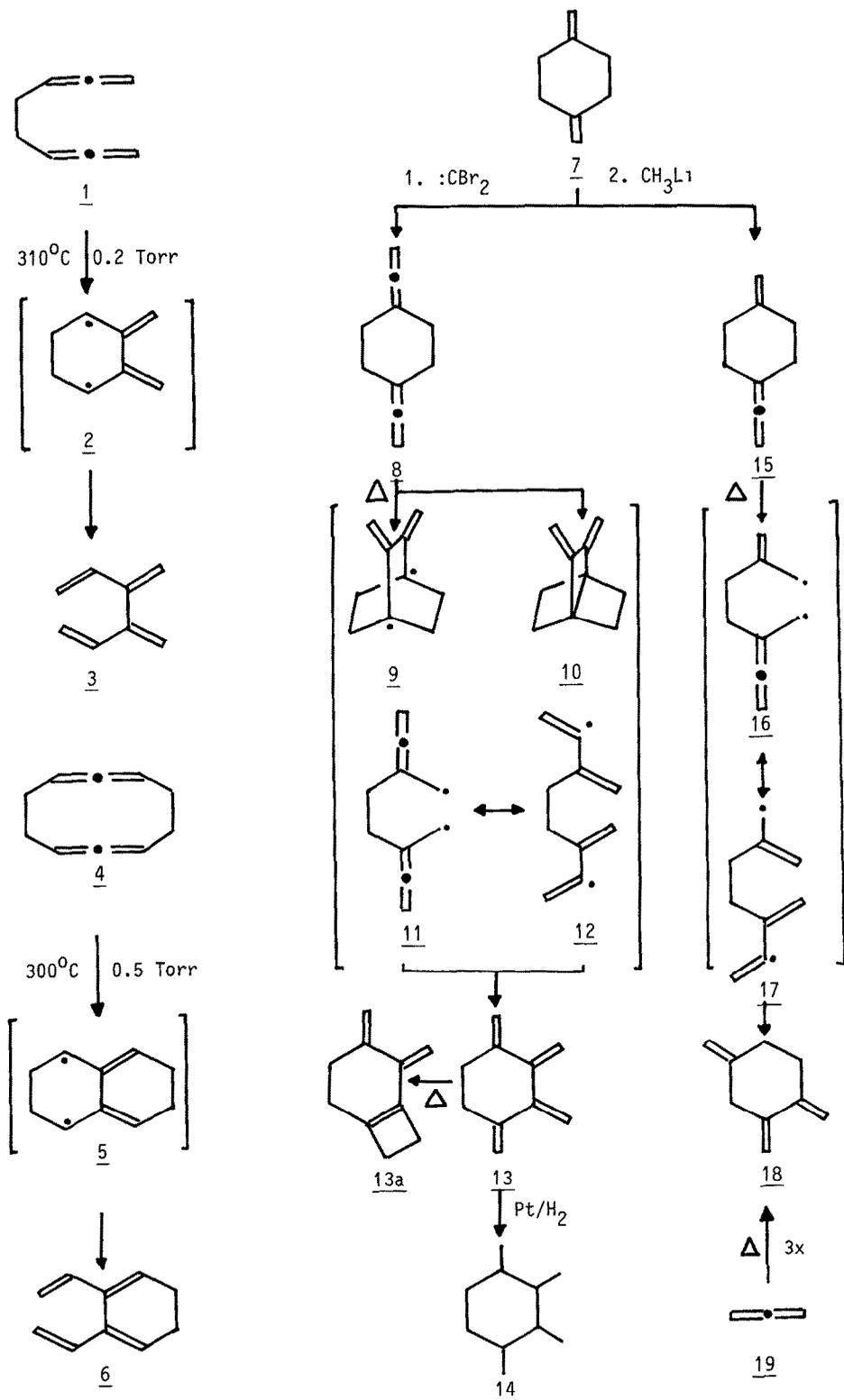
Abstract 1,4-Bis(ethenylidene)cyclohexane (8) and 1-ethenylidene-4-methylenecyclohexane (15) have been prepared and thermally isomerized to 1,2,3,4-tetra- (13) and 1,2,4-trimethylenecyclohexane (18), respectively, at 500°C in a flow system. It is proposed that these formally Cope-type rearrangements proceed via diradical intermediates.

Erhitzt man 1,2,6,7-Octatetraen (1) bei 0.2 Torr auf 310°C, so lagert es sich - über das Diradikal 2,3-Dimethylenecyclohexan-1,4-diy1 (2) - u.a. in 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien (3) um ^{2a-e}). Entsprechend isomerisiert das cyclische Bisallen 4 zu 6 ³⁾ (300°C, 0.5 Torr ^{2a}), vermutlich gleichfalls über ein diradikalisches Intermediat (5). In beiden Reaktionen dürften sterische Faktoren die Bildung der cyclischen bzw. bicyclischen Zwischenstufe kaum erschweren, da 1 die zum Ringschluß erforderliche Konformation durch Rotation um die C₄-C₅-Bindung unschwer erreichen kann, und in 4 die miteinander zu verknüpfenden Kohlenstoffatome schon von Anfang an räumlich eng benachbart sind.

Um festzustellen, ob eine cisoid-Anordnung der beiden Alleneinheiten Voraussetzung für die Isomerisierung ist, haben wir das sterisch fixierte 1,4-Bis(ethenyliden)cyclohexan (8) sowie zu Vergleichszwecken 1-Ethenyliden-4-methylenecyclohexan (15) hergestellt und ihr Pyrolyseverhalten studiert. Die beiden exocyclischen Allene wurden auf konventionellem Wege aus 1,4-Dimethylenecyclohexan (7) gewonnen und durch spektroskopische ⁴⁾ und chemische ⁵⁾ Methoden charakterisiert.

Wird 8 bei 0.1 Torr und 500°C durch ein mit Raschigringen gefülltes Quarzrohr sublimiert, so lagert es sich in 1,2,3,4-Tetramethylenecyclohexan (13) um (NMR, CCl₄, δ = 5.18-4.42 (m, 8H), 2.42 (ps-s, 4H), IR, CCl₄, $\tilde{\nu}$ = 3075 (w-m), 2925 (m), 2830 (w), 1638 (m), 1610 (m), 1435 (m), 895 (s) und 875 cm⁻¹ (s), UV, Cyclohexan (qual.), λ_{\max} = 228, 266 und 277 nm ⁶⁾). Die konsekutive Anordnung der vier Methylengruppen in dem sehr luftempfindlichen Kohlenwasserstoff 13 wurde durch katalytische Hydrierung (Pt, H₂) zu 1,2,3,4-Tetramethylcyclohexan (14, Isomerengemisch) bewiesen, das wiederum in seinen GC/MS-Eigenschaften mit einer authentischen, aus Prehnitol hergestellten Probe, übereinstimmte.

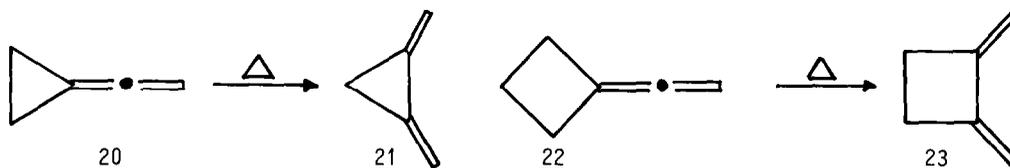
Formal konnte die 8 → 13-Umlagerung über das Diradikal 9, d. h. die ethanouberbrückte Version von 2, oder über 1,2-Bismethylen[2.2.2]propellan (10) ablaufen, in der Tat sind beide Arten von Zwischenstufen für die Automerisierung von 7 bereits diskutiert worden ⁷⁾. Nichtsdestoweniger ziehen wir die bisallylischen Diradikale 11/12 als Vorstufen für 13 vor,



da in 9 die ungepaarten Elektronen nicht durch Allylresonanz stabilisiert werden können (die p-Orbitale der exo-Methylengruppen stehen orthogonal zu den Brückenkopf-p-Orbitalen) und 10 aus Spannungsgründen ausfallen dürfte (die Spannungsenergie für die Stammsubstanz [2.2.2]-Propellan beträgt nach Molekülmechanikberechnungen ca. 74 kcal/mol⁸⁾).

Nach diesen Resultaten überrascht nicht, daß das Enallen 15 beim Erhitzen auf 500°C (0.1 Torr, Kontaktzeit wenige Sekunden) zu 1,2,4-Trimethylcyclohexan (18) umlagert (60%) Trien 18 wurde durch Spektrenvergleich mit dem authentischen Kohlenwasserstoff identifiziert, der nach Literaturvorschrift⁹⁾ durch thermische Oligomerisierung von Allen (19) erhalten wurde. Die letztere Reaktion ist wegen der Vielzahl von Produkten und ihrer mäßigen Ausbeute an 18 preparativ bedeutungslos. Auch für die 15 → 18-Isomerisierung bieten sich bisallylische Diradikale (16/17) als plausibelste Intermediate an.

Die hier beschriebenen Umwandlungen kumulierter in konjugierte Diene sind von mechanistischem und preparativem Interesse. Die 8 → 13-Umlagerung stellt eine Modellreaktion für die überraschende thermische Isomerisierung von 1,5,9-Cyclododecatrion zu Hexaradien (Hexamethylcyclohexan) dar, in deren Verlauf das (nicht isolierte) 2,3-Dimethylenderivat von 8 gebildet werden soll¹⁰⁾, die Umlagerung von 15 zu 18 ist eine cyclische Variante der mechanistisch grundlich studierten 1,2,6-Heptatrien → 3-Methylen-1,5-hexadien-Umwandlung 2a,¹¹⁾. Als preparativ nützlich konnten sich die obigen Reaktionen erweisen, wenn es gelänge, sie zu verallgemeinern. Tatsächlich ist über die Isomerisierung von Ethenylidencyclopropan (20) und einigen seiner Derivate zu 1,2-Bismethylcyclopropanen, z.B. 21, bereits mehrfach berichtet worden^{12a,b)}



Auch das nächst höhere Homologe, Ethenylidencyclobutan (22), konnten wir in guten Ausbeuten (70%) zu dem Allendimeren 1,2-Bismethylcyclobutan (23) isomerisieren (600°C, Stromungsrohr¹³⁾). Ob auch Funfringallene und funktionalisierte Systeme (u.a. Ketone) vergleichbare Umlagerungen eingehen, wird zur Zeit untersucht.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und den Herren Doz. Dr. L. Ernst und Dr. L. Witte (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stockheim) für NMR- bzw. GC/MS-Messungen

Literatur und Anmerkungen

- 1) Thermische Umlagerungen, 11. Mitteilung. 10. Mitteilung H.Priebe und H.Hopf, Angew.Chem., 94, 299 (1982), Angew.Chem.Internat.Edit.Engl., 21, 286 (1982).
- 2a) L.Skattebøl und S.Solomon, J.Amer.Chem.Soc., 87, 4506 (1965), b) W.R.Roth, M.Heiber und G.Erker, Angew.Chem., 85, 510 (1973), Angew.Chem.Internat.Edit.Engl., 12, 504 (1973),

- c) W. Grimme und H.-J. Rother, *Angew. Chem.*, **85**, 512 (1973), *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **12**, 505 (1973), d) G. Becher und L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.*, 1261 (1979), e) Wie neueste Arbeiten von Roth und Mitarbeitern zeigen, verläuft die 1→3-Umlagerung über konkurrierende konzertierte und nichtkonzertierte Reaktionswege W.R. Roth, B.P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelic und H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.*, **115**, 1934 (1982).
- 3) E.V. Dehmlow und G.C. Ezimora, *Tetrahedron Lett.*, 4047 (1970).
- 4) Kohlenwasserstoff **8** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 4.56 (ps-q, J = 1Hz, 4H), 2.27 (ps-t, J = 1Hz, 8H), IR (CCl_4) $\bar{\nu}$ = 3040 (w), 2980 (s), 2950 (s), 2905 (s), 2840 (s), 1965 (vs), 1700 (w), 1445 (m), 1435 (m), 1268 (s), 960 (m), 845 cm^{-1} (s), UV (Cyclohexan) λ_{max} = 214 nm (ϵ = 1200). - Kohlenwasserstoff **15** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 4.68 (m, 2H), 4.58 (m, 2H), 2.24 (ps-t, 8H), IR (CCl_4) $\bar{\nu}$ = 3060 (w), 2980 (m), 2940 (s), 2900 (m-s), 2840 (m), 1965 (m), 1650 (m), 1445 (m), 1435 (m), 1280 (m), 890 (s), 845 cm^{-1} (s), UV (Cyclohexan) λ_{max} = 213 nm (ϵ = 1100).
- 5) W. Lenk, gepl. Dissertation, Braunschweig, 1982.
- 6) Die Gesamtausbeute des Pyrolysats beträgt 82%. Laut NMR-Analyse wird **13** jedoch von einem zweiten Isomerisierungsprodukt begleitet, für das Struktur **13a** vorgeschlagen wird (zusätzliche Signale bei 1.75 (ps-t) und 2.00 - 2.60 (m)). Diese Zuordnung wird durch die Hydrierexperimente und die entsprechenden GC/MS-Daten erhärtet das Chromatogramm zeigt einen zweiten Peak der Masse m/e = 138 (= vollständig hydriertes **13a**, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$), wohingegen **14** m/e = 140 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$) besitzt. Ein ähnliches Verhalten haben bereits Schiess et al. an 1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetramethylcyclohexen bemerkt, das gleichfalls mit einem cyclischen Valenzisomer im Gleichgewicht steht P. Schiess, M. Heitzmann, S. Rutschmann und R. Stahel, *Tetrahedron Lett.*, 4569 (1978). Die Trennung von **13** und **13a** durch preparative Gaschromatographie scheiterte vorerst an der geringen Stabilität und Luftempfindlichkeit der beiden Polyolefine.
- 7) J.J. Gajewski, L.K. Hoffman und C.N. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3705 (1974).
- 8) A. Greenberg und J.F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1978, S. 357 und dort zitierte Literatur.
- 9a) B. Weinstein und A.H. Fenselau, *J. Chem. Soc. (C)*, 368 (1972), b) B. Weinstein und A.H. Fenselau, *J. Org. Chem.*, **32**, 2278, 2988 (1967).
- 10) A.J. Barkovich, E.S. Strauss und K.P.C. Vollhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8321 (1977).
- 11) H.M. Frey und D.H. Lister, *J. Chem. Soc.*, (A), 26 (1967).
- 12) Literaturzusammenfassungen bei a) W.D. Huntsman in S. Patai (Hrsgb.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, J. Wiley and Sons, Chichester-New York, 1980, S. 640 ff, b) J.J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York, 1981, S. 77 ff.
- 13) Wir danken Herrn D. Gottschild für die Durchführung dieses Experiments, bei dem die Reaktionsbedingungen offenbar von entscheidender Bedeutung sind J.J. Gajewski und C.N. Shih, (*J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1675 (1972)) konnten bei 278°C im statischen System aus **22** nur Spuren (< 1%) von **23** herstellen.

(Received in Germany 12 July 1982)