

HANS PLIENINGER und WOLFGANG MAIER-BORST

1-Methylen-cyclohexadien-(2.5)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 15. Februar 1965)

Von verschiedenen Methoden zur Gewinnung von 1-Methylen-cyclohexadien-(2.5) (II) führte nur das Erhitzen des Salzes VII mit gepulvertem Kaliumhydroxid zum Ziel (bisher nur in Lösung). Die Charakterisierung erfolgte durch das NMR-Spektrum.

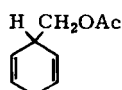
Kürzlich haben W. J. BAILEY und R. A. BAYLOUNY¹⁾ die Synthese des äußerst unbeständigen 1-Methylen-cyclohexadiens-(2.4) (I) beschrieben. Wir berichten im folgenden über die Darstellung des zweiten Toluol-Isomeren 1-Methylen-cyclohexadien-(2.5) (II)²⁾, das allerdings bisher nur in Lösung gewonnen wurde.



I



II



III

Beide Verbindungen sollten ähnliches Energieniveau besitzen. Beim Übergang in Toluol würden etwa 30 kcal/Mol frei, wenn man die Stabilisierungsenergie von I und II zu etwa 5 kcal/Mol schätzt (Butadien 3.5 kcal). Das besagt aber nicht, wie früher angenommen wurde³⁾, daß solche Verbindungen nicht zu isolieren sind. Man muß nur für die Abwesenheit von Säure- und Basenkatalyse sorgen.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von II wählten wir die relativ leicht zugängliche 1.4-Dihydro-benzoesäure⁴⁾ und untersuchten zuerst die Esterpyrolyse des 1.4-Dihydro-benzylacetats (III) unter Stickstoff. Bei 420–450° beobachtete man, daß sich die eingesetzte Verbindung unter Wasserstoffabgabe zu Benzylacetat aromatisiert^{*)}. Die Umwandlung wurde gaschromatographisch verfolgt, der Wasserstoff in den Abgasen massenspektrometrisch nachgewiesen^{**)}. Bei 450–490° findet man außerdem noch Toluol, Essigsäure, Methan, Äthylen und Kohlendioxid.

*) Wegen der genauen Versuchsbedingungen sei auf die Dissertat. von W. MAIER-BORST, Univ. Heidelberg 1964, verwiesen. 1.4-Dihydro-benzylalkohol stellten wir über 1.4-Dihydro-benzoesäure-methylester durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in besserer Ausbeute her, als es bei der direkten Reduktion der Dihydrobenzoesäure nach N. A. NELSON, J. H. FASSNACHT und J. U. PIPER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 206 [1961], möglich ist.

***) Die massenspektrometrische Bestimmung des Wasserstoffs verdanken wir der Freundlichkeit der ANORGANISCHEN ABTEILUNG DER FARBENFABRIKEN BAYER AG, Werk Leverkusen.

1) J. org. Chemistry **27**, 3476 [1962].

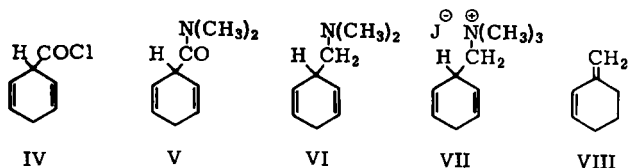
2) H. PLIENINGER und W. MAIER-BORST, Angew. Chem. **75**, 1177 [1963].

3) E. C. HORNING, Chem. Reviews **32**, 89 [1943].

4) H. PLIENINGER und G. EGE, Chem. Ber. **94**, 2088 [1961]; s. auch Org. Syntheses Vol. **43**, 22 [1963].

Weiter versuchten wir, nach dem Verfahren von G. OHLOFF⁵⁾ durch Alkalischmelze des 1.4-Dihydro-benzylalkohols bei 200° den Kohlenwasserstoff II zu gewinnen. Die im Stickstoffstrom abgeführten Reaktionsprodukte enthielten im wesentlichen durch Umlagerung von II entstandenes Toluol und Ausgangsmaterial.

Nach diesen vergeblichen Versuchen untersuchten wir die Hofmann-Eliminierung des quartären Ammoniumsalzes VII, das aus 1.4-Dihydro-benzoesäure über das Säurechlorid IV, dessen Dimethylamid V, und das daraus durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zugängliche Amin VI durch Alkylierung herstellbar war.



Obwohl während aller Operationen unter Stickstoff gearbeitet wurde, enthielt VII etwa 15% Trimethyl-benzyl-ammoniumjodid, erkennbar an seinem UV-Spektrum. Durch zweimaliges Umkristallisieren erhält man reines quartäres Salz VII.

Zunächst untersuchten wir die Trimethylamin-Abspaltung aus VII nach G. WITTIG und T. F. BURGER⁶⁾ mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak bei -40°. Entstehende Kohlenwasserstoffe wurden mit n-Pentan unter Rühren aus dem Ammoniak extrahiert *).

Außer Toluol fanden wir in geringer Menge nur 1-Methylen-cyclohexen-(2) (VIII), das wir zum Vergleich aus Δ^2 -Cyclohexenon durch Wittig-Reaktion darstellten. Diese Verbindung entstammt einer geringen Beimengung von Tetrahydrobenzoesäure in unserem Ausgangsmaterial 1.4-Dihydro-benzoesäure. Bei allen Reaktionen wurde dieser kleine Anteil an einfach ungesättigten Verbindungen mitgeschleppt. Bei der Eliminierungsreaktion wurde alles II in Toluol verwandelt, so daß nur VIII übrig blieb. Zum Nachweis der Tetrahydrobenzoesäure wurde eine größere Menge der für die Umsetzungen verwendeten 1.4-Dihydro-benzoesäure ozonisiert und nach Oxydation mit konz. Salpetersäure die in geringer Menge entstandene Adipinsäure im Dünnschichtchromatogramm erkannt.

Schließlich erhitzen wir die Mischung des Salzes VII mit gepulvertem Kaliumhydroxid unter Stickstoff bei etwa 20 Torr. Die aus der bei etwa 120° schmelzenden Mischung entweichenden Gase absorbierten wir in einer auf -80° gekühlten Ätherlösung. Die Ätherlösung zeigt einen erheblichen Anteil an Olefinen und im UV-Spektrum eine sehr starke Absorption bei 242 m μ , die bisher noch nicht aufgetreten war. Die Absorption verschwindet beim Kochen der Lösung oder beim Behandeln mit einer Spur Säure.

Bei der gaschromatographischen Auftrennung fanden sich neben Spuren von Äther eine größere Menge Toluol und eine Verbindung mit höherer Retentionszeit als Toluol.

*) Die experimentellen Unterlagen dieses Versuchs finden sich in der Dissertat. W. MAIER-BORST, Univ. Heidelberg, 1964

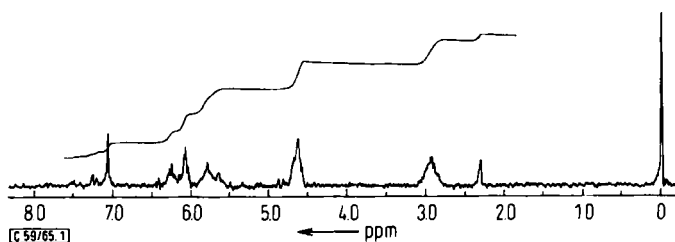
⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 627, 79 [1959].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 632, 85 [1960]. Vgl. J. N. NAZAROW und N. V. KUZNETSOV, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 111, 358 [1956], C. A. 1957, 9504d.

Indem wir den Trennungsprozeß mehrfach wiederholten und die nach dem Toluol auftretende Fraktion in kaltem Äther oder Chloroform auffingen, konnten wir eine Lösung des fast reinen Kohlenwasserstoffs herstellen und nachweisen, daß es sich um das gesuchte 1-Methylen-cyclohexadien-(2.5) (II) handelt. Es hat folgende Eigenschaften:

1. *UV-Spektrum*: Das Olefin II hat in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 242 m μ mit einer Schulter bei 247 m μ . Die Extinktion ließ sich nicht bestimmen, da die Konzentration unbekannt war. Die Lage der UV-Absorption entspricht etwa der Erwartung (VIII: λ_{\max} 231 m μ).

2. *Umlagerung zu Toluol*: Sie ist schwierig im UV-Spektrum zu verfolgen, da die starke Absorption von II die Banden des Toluols verdeckt. Nach Zugabe einer Spur Schwefelsäure verschwindet die Absorption bei 242 m μ und die Toluolbanden treten auf. Im Gaschromatographen beobachtet man, daß nach Zugabe von Schwefelsäure die Bande von II verschwindet und die Toluolbande größer wird.



NMR-Spektrum von 1-Methylen-cyclohexadien-(2.5) in Chloroform

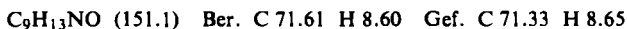
3. *NMR-Spektrum*: Sehen wir von den Banden bei 7.1 und 2.3 ppm ab, die von einer kleinen Menge Toluol herrühren, so zeigt die Integration der verbleibenden Signale das Verhältnis 4:2:2, wie es die Verbindung II fordert. Die Bandengruppe mit Zentrum bei 6 ppm ordnen wir den 4 vinylicischen Protonen des Rings zu. Die beiden Protonen bei 4.65 ppm passen gut für eine exocyclische Methylengruppe, die beiden Protonen bei 2.95 ppm können von der allylischen CH₂-Gruppe herkommen. Tatsächlich liegen derartige Protonen in dieser Region, wie durch das NMR-Spektrum des 1.4-Dihydrobenzylalkohols gezeigt werden kann.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für finanzielle Zuwendungen. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sei für die Überlassung von Chemikalien gedankt. Unser besonderer Dank gilt Herrn HASELOFF, der mit uns die mühsame gaschromatographische Trennung durchgeführt hat, und nicht zuletzt Herrn Dr. MANNSCHRECK für das NMR-Spektrum.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.4-Dihydro-benzoylchlorid (IV): Zu einer Lösung von 55 g *1.4-Dihydro-benzoesäure*⁴⁾ (0.44 Mol) in 150 ccm Benzol tropft man unter Rühren und Eiskühlung 65 g *Oxalylchlorid* (0.51 Mol) in 50 ccm Benzol *). Nach 1 Stde. bei 20° destilliert man Benzol und überschüssiges Oxalylchlorid i. Vak. ab. Das zurückbleibende Öl geht beim Sdp.₁₄ 70° über, Ausb. 56 g (88%). Die Verbindung riecht wie Benzoylchlorid. Nach Verwandlung einer Probe in den Methylester ermittelt man UV-spektroskopisch einen Gehalt von 5% Benzoesäure-methylester.

N,N-Dimethyl-1.4-dihydro-benzoesäureamid (V): Zu 120 ccm einer 35-proz. wäßrigen *Dimethylamin*-Lösung (0.93 Mol) tropft man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 56 g *IV* (0.39 Mol) in 100 ccm Benzol. Nach weiterem 1stdg. Rühren trennt man die wäßrige Schicht ab und schüttelt sie noch zweimal mit Benzol aus. Die vereinigten Benzollösungen werden getrocknet und i. Vak. verdampft, wobei 52 g Rohprodukt zurückbleiben. Sdp._{0.8} 71°, Ausb. 47 g (78%), n_D^{25} 1.5209.

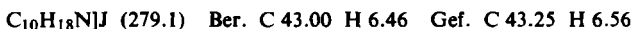


N,N-Dimethyl-1.4-dihydro-benzylamin (VI): Zu einer Lösung von 5.0 g (0.13 Mol) *Lithium-aluminiumhydrid* in 1 l absol. peroxidfreiem Tetrahydrofuran gibt man langsam 23 g *V* (0.15 Mol) in 100 ccm Tetrahydrofuran so zu, daß das Lösungsmittel unter Rückfluß siedet. Nach Zugabe des Amids wird weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man kühlt auf -10° und tropft vorsichtig 200 ccm 20-proz. Natronlauge zu. Man destilliert das Tetrahydrofuran i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit zweimal 200 ccm Äther. Die Ätherlösung wird zweimal mit Wasser gewaschen und schließlich mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Trocknen schlägt sich in Äther suspendiertes gallertiges Aluminiumoxid nieder, so daß man filtrieren kann. Der Ätherrückstand wird i. Vak. destilliert. Sdp.₁₁ 65°, Ausb. 11 g (53%).



Die Reduktion verläuft niemals vollständig, so daß neben dem tert. Amin stets Ausgangsmaterial vorhanden ist, das aber etwa 100° höher siedet und leicht abgetrennt werden kann.

Trimethyl-[1.4-dihydro-benzyl]-ammoniumjodid (VII): 11 g *VI* (80 mMol) werden in 100 ccm absol. Äther mit 16 g (110 mMol) *Methyljodid* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei ein feiner Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Die Verbindung wird dreimal aus Methanol umkristallisiert, wobei die UV-Absorption des im Rohprodukt beigemischten aromatischenamins verschwindet.



1-Methylen-cyclohexen-(2) (VIII) (durch Wittig-Reaktion): Zu 40 ccm 1 n *Phenyllithium*-Lösung (40 mMol) in 150 ccm absol. Äther fügt man langsam unter Rühren 14.3 g (40 mMol) trockenes und fein gepulvertes *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid*. Das entstandene Ylid versetzt man mit 3.85 g (40 mMol) Δ^2 -Cyclohexenon, wobei das Betain sofort als farblosler Niederschlag ausfällt. Man kocht 2 Stdn. unter Rückfluß, versetzt mit Wasser, trennt die äther. Schicht ab und trennt durch Destillation i. Vak. vom Triphenylphosphinoxid. Das Destillat wird nochmals fraktioniert. Sdp. 129°, Ausb. 1.5 g (40%). Die Verbindung ist gaschromatographisch einheitlich**) und ergab in der Retention Übereinstimmung mit dem Kohlenwasserstoff, der aus (nicht ganz reinem) VII mit Kaliumamid und flüss. Ammoniak isoliert wurde.

*) Alle Operationen werden unter Reinstickstoff durchgeführt. Der verwendete Äther ist peroxidfrei.

**) Perkin-Elmer Gerät 116; Säule: Silikonfett auf Celite; 75°.

1-Methylen-cyclohexadien-(2.5) (II): 7.0 g (25 mMol) des fein gepulverten quartären Salzes VII werden mit 12 g (0.2 Mol) *Kaliumhydroxid* vermischt in einen Kolben eingebracht, der über eine kurze Destillationsbrücke mit einer auf -80° gekühlten Falle verbunden ist, in der sich 50 ccm Äther befinden. Bei 30 Torr erhitzt man jetzt die Mischung in einem schwachen Stickstoffstrom langsam auf 120° , wobei das Gemisch schmilzt und die Gasentwicklung beginnt. Nach 30 Min. bei 150° sind alle flüchtigen Stoffe in die Falle abdestilliert und die Schmelze erstarrt wieder. Die Ätherlösung wird von etwas Eis dekantiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren dampft man den Äther bei 10° i. Vak. weitgehend ein und verwendet die angereicherte Lösung für die Untersuchung im UV und für die gaschromatographische Trennung*). Retentionszeiten: Äther 0.5 Min., Toluol 11.7 Min. und II 23 Min. Für die NMR-Aufnahme wurden 50 derartige Trennungen durchgeführt.

*) Perkin-Elmer Gerät 116; 1 m Q-Säule (Apiezonfett/Kieselgur) 58° ; 85 ccm Helium pro Min.; Einspritzmenge: 30 μ l.