

1,2,3-Butatrien durch Diels-Alder-Spaltung

Wolfgang R. Roth*, Heiko Humbert, Gerhard Wegener, Gerhard Erker und Hans-D. Exner

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Universitätsstr. 150

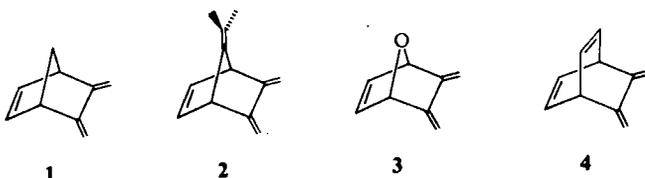
Eingegangen am 13. November 1974

Die Pyrolyse von **1** führt zu Indan (**6**), während **2**, **3** und **4** unter Diels-Alder-Spaltung zerfallen und 1,2,3-Butatrien (**5**) liefern.

1,2,3-Butatriene by Diels-Alder Retrogression

The pyrolysis of **1** leads to indane (**6**), whereas **2**, **3**, and **4** yield 1,2,3-butatriene (**5**) by a Diels-Alder retrogression.

Auf der Suche nach Synthesewegen für die Darstellung stereospezifisch substituierter 1,2,3-Butatriene¹⁾, haben wir die Möglichkeit der Butatriensynthese durch Diels-Alder-Spaltung der Dimethylenverbindungen **1**–**4** geprüft.



Im Gegensatz zum 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en, das bei Temperaturen von 660–690°C in Cyclopentadien und Allen zerfällt²⁾, gelingt die analoge Spaltung des 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-ens (**1**) nicht. Das Molekül weicht der Diels-Alder-Spaltung durch Umlagerung zum Indan (**6**) aus. In Analogie zum Norbornadien³⁾ könnte über das Valenzisomere **7** eine Umlagerung zum Bicyclo[5.2.0]nonatrien **8** erfolgen, das nach 1,5-Wasserstoffverschiebung im Sinne des von Jones⁴⁾ postulierten Weges Indan liefern würde.

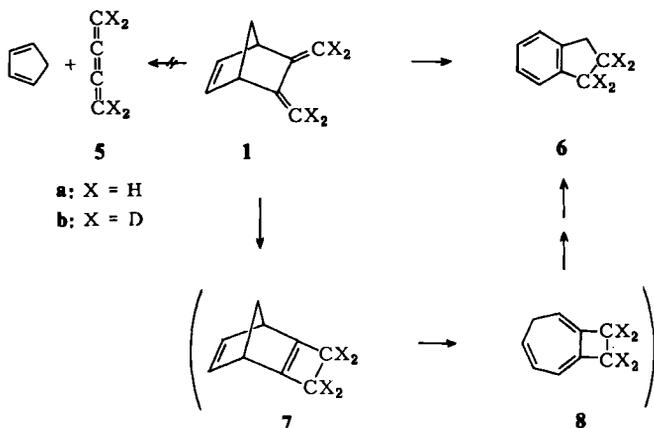
Der postulierte Reaktionsverlauf wird durch das Ergebnis der Thermolyse der tetra-deuterierten Verbindung **1b** gestützt, die zu **6b** führt und damit naheliegende Alternativwege ausschließt.

¹⁾ H. Fischer, in S. Patai, *The Chemistry of Alkenes*, S. 1088, Interscience Publishers, New York 1964.

²⁾ D. Matteson, J. J. Drysdale und W. H. Sharkey, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2853 (1960).

³⁾ W. G. Woods, *J. Org. Chem.* **23**, 110 (1958); J. H. Birely und J. P. Chesick, *J. Phys. Chem.* **66**, 568, (1962).

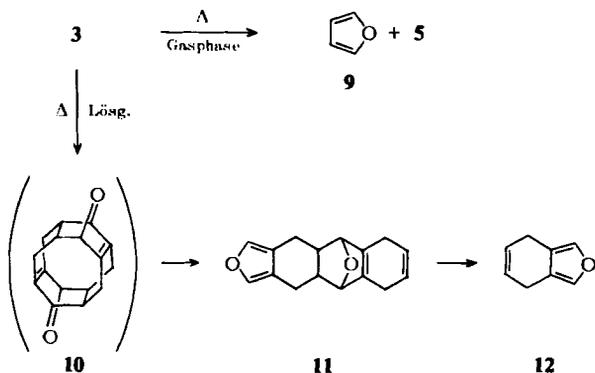
⁴⁾ W. M. Jones und C. L. Ennis, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6391 (1969).



Besonders leicht verlaufende Diels-Alder-Spaltungen sind von Fulvenaddukten bekannt⁵⁾. Thermolyse von 7-Isopropyliden-5,6-dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**2**)⁶⁾ führt in der Tat bei Temperaturen von 500–600°C unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen zur Bildung von Dimethylfulven und 1,2,3-Butatrien (**5**), das durch sein NMR-Spektrum⁷⁾ identifiziert wurde. Eine Übertragung der Thermolyse auf einen präparativen Maßstab konnte jedoch nicht erreicht werden, da die Reaktion dann einen nicht einheitlichen Verlauf nahm.

Die Bildung von Butatrien bei der Thermolyse von **2** gab den Anlaß zur Synthese des 5,6-Dimethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ens (**3**), das in Analogie zu **1** bzw. **2** aus dem Diels-Alder-Addukt von Furan und Maleinsäureanhydrid gewonnen wurde. Thermolyse dieser Verbindung bei 580°C führt zu einem 1 : 1-Gemisch aus Furan (**9**) und 1,2,3-Butatrien (**5**), das so einen neuen, präparativ einfachen Zugang erhält¹⁾.

Völlig anders ist der Reaktionsverlauf jedoch, wenn **3** in Lösung erhitzt wird. Bereits bei 150°C erfolgt jetzt eine Umlagerung zum 4,7-Dihydroisobenzofuran (**12**), dessen Struktur sich eindeutig aus den spektroskopischen Eigenschaften ergibt. Die Bildung von **12** formulieren wir über die Dimeren **10** und **11**, die durch doppelte Diels-Alder-Addition



⁵⁾ E. P. Kohler und J. Kable, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 917 (1935).

⁶⁾ D. N. Butler und R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **50**, 795 (1972).

⁷⁾ S. G. Frankiss und I. Matsubara, *J. Phys. Chem.* **70**, 1543 (1966).

bzw. Diels-Alder-Spaltung entstehen. Der vorgeschlagene Reaktionsweg stützt sich einmal auf die von der Konzentration abhängige Geschwindigkeit der Umlagerung $3 \rightarrow 12$, die mit zunehmender Verdünnung abnimmt, und damit den unterschiedlichen Reaktionsverlauf der Thermolyse in Lösung und in der Gasphase (\sim unendliche Verdünnung) erklärt. Zum anderen gelang es, ein Intermediärprodukt zu isolieren, dem wir die Struktur **11** zusprechen, und das bei längerem Erhitzen auf 150°C in das Dihydroisobenzofuran **12** zerfällt.

Vergleich der Thermolysen von **1**, **2** und **3** ließ erwarten, daß die Diels-Alder-Spaltung des 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-diens (**4**)⁸⁾ im Hinblick auf das entstehende Benzol unter milderer Bedingungen möglich sein sollte. Wie erwartet, zerfällt **4** beim Erhitzen quantitativ in Benzol und 1,2,3-Butatrien (**5**). Die benötigte Temperatur ist jedoch überraschend hoch ($\approx 620^\circ\text{C}$) und erklärt, warum *Butler* und *Snow* eine thermische Spaltung nicht erreicht haben⁸⁾.

Wenngleich der Zerfall von **4** äußerst sauber erfolgt, ist die Reaktion im Hinblick auf die Zugänglichkeit des Substrats präparativ uninteressant. Anders verhält es sich mit der Spaltung von **3**, eine Substanz, die auch in größeren Mengen leicht dargestellt werden kann und deren Thermolyse zumindest für die Darstellung deuterierter 1,2,3-Butatriene die Methode der Wahl sein dürfte.

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

Experimenteller Teil

Thermolysen: Die Thermolysen erfolgten in einem 54 cm langen Quarzrohr von 1 cm Durchmesser, das mit Quarzsplittern gefüllt war und von außen elektrisch geheizt werden konnte. Das eine Rohr-ende war kurz oberhalb des Ofens mit einer Durchstichkappe verschlossen, das andere über einen Schliff mit dem tiefgekühlten Auffanggefäß verbunden, das evakuiert werden konnte. Die Thermolysen erfolgten durch wiederholtes Einspritzen von 50- μl -Proben des Substrats (ggf. in Lösung) in die zuvor auf 10^{-2} Torr evakuierte Apparatur.

Thermolyse von 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (1): Die Thermolyse erfolgte bei 600°C nach der vorstehend beschriebenen Methode. Als Lösungsmittel diente Benzol. Die Aufarbeitung erfolgte durch PGC (2-m-Säule mit 20% Siliconöl DC 200, 140°C , 120 ml He/min), die neben dem Lösungsmittel nur Ausgangsmaterial (Ret.-Zeit 2.5 min) und **6** (Ret.-Zeit 5.0 min) im Verhältnis 1 : 3 anzeigte. Ausb. 60%.

Thermolyse von 7-Isopropyliden-5,6-dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (2): Die Thermolyse erfolgte bei 500°C in der oben beschriebenen Apparatur. Abweichend wurde das Substrat jedoch langsam einsublimiert (1 g/h). Aus dem Auffanggefäß wurden die flüchtigen Produkte bei 0°C in ein NMR-Röhrchen umkondensiert. Aufgrund der Signalintensität wurde die Ausbeute an 1,2,3-Butatrien (**5**) und Dimethylfulven auf 1–2% abgeschätzt.

Thermolyse von 5,6-Dimethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en (3): Die Thermolyse erfolgte bei 580°C nach der vorstehend beschriebenen allgemeinen Methode. NMR-Analyse des Pyrolysats zeigte neben 20% Ausgangsmaterial nur **9** und **5** im Verhältnis 1 : 1.

⁸⁾ D. N. Butler und R. A. Snow, Can. J. Chem. **52**, 447 (1974).

Thermolyse von 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (4): Die Thermolyse erfolgte bei 620°C nach der vorstehend beschriebenen allgemeinen Methode. Als Lösungsmittel diente Hexadeuteriobenzol. Das Pyrolysat bestand gemäß NMR-Analyse nur aus einem 1:1-Gemisch aus Benzol und 1,2,3-Butatrien (5).

5,6-Dimethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en (3): Ausgehend von dem Diels-Alder-Addukt aus Furan und Maleinsäureanhydrid⁹⁾ erfolgte die Darstellung von 3 nach der von Butler und Snow⁶⁾ angegebenen allgemeinen Methode (Weg iii). Ausb. 18%. Sdp. 100°C/12 Torr.

IR (Film): 3080, 3020, 1660, 1600, 1570, 1430, 1395, 1005, 890, 805, 760, 730, 675 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 5.0 ppm (s, 4H), 5.2 (s, 2H), 6.4 (s, 2H). – MS: *m/e* = 120 (M⁺), 91, 68, 52. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 233 nm (9100), 208 (13100); Schulter 245 (6100).

C₈H₈O (120.2) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.76 H 6.93

4,7-Dihydroisobenzofuran (12)

a) Eine Lösung von 1.0 g 3 in 5 ml Benzol wurde in einem Bombenrohr 20 h auf 150°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch PGC (2-m-Säule mit 20% Siliconöl DC 710, 160°C, 120 ml He/min), die neben dem Lösungsmittel nur 12 (Ret.-Zeit 4 min) anzeigte. Ausb. 0.6 g (60%).

b) Eine Lösung von 0.4 g 11 in 3 ml Benzol wurde in einem Bombenrohr 20 h auf 150°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei a). Ausb. an 12 0.2 g (50%).

IR (Film): 3030, 2890, 2840, 1650, 1610, 1430, 1380, 1340, 1255, 1220, 1165, 1125, 1040, 970, 950, 895, 780, 660 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 3.15 ppm (verbr. s, 4H), 5.80 (verbr. s, 2H), 7.15 (s, 2H). – MS: *m/e* = 120 (M⁺), 91, 65, 63, 39.

C₈H₈O (120.2) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.82 H 6.88

4,4a,5,6,9,10,10a,11-Octahydro-5,10-epoxyanthra[2,3-c]furan (11): Eine Lösung von 0.50 g 3 in 2 ml Benzol wurde 45 min im Bombenrohr auf 150°C erhitzt. Gemäß NMR-Analyse war das Ausgangsprodukt dann praktisch verschwunden, ohne daß nennenswerte Mengen an 12 gebildet worden waren. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden durch Sublimation bei 120°C/0.1 Torr 0.10 g (20%) 11 gewonnen. Schmp. 160°C.

IR (CHCl₃): 3020, 2995, 2930, 2880, 2850, 2820, 1635, 1560, 1430, 1305, 1270, 1025, 945, 935, 910, 890, 850, 620, 590 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ = 7.0 ppm (s, 2H), 5.6 (s, 2H), 4.4 (s, 2H), 3.2 (m, 4H), 2.8 (m, 4H), 1.6 (m, 2H). – MS: *m/e* = 240 (M⁺), 214, 172, 120, 91.

⁹⁾ O. Diels und K. Alder, Ber. Deut. Chem. Ges. 62, 554 (1929).