

Hochdruckversuche, XI¹⁾

Über die Umsetzung von Phosgen mit 1,3-Cyclohexadien unter hohem Druck

Karlheinz Kurz und Hans Plieninger *

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 5. Mai 1980

High Pressure Experiments, XI¹⁾

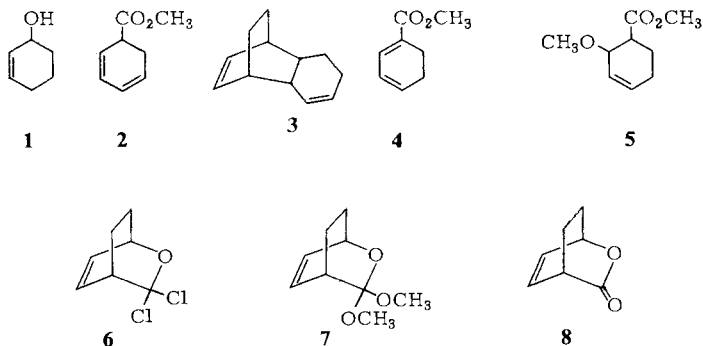
Reaction of Phosgene with 1,3-Cyclohexadiene at High Pressure

Phosgene in toluene reacts at 80°C/5000 at with 1,3-cyclohexadiene to yield acyl chlorides. Without pressure no reaction is observed. After esterification the compounds 1–5 could be identified. The Diels-Alder adduct 6 was not observed.

Bisher ist es nicht gelungen, Kohlendioxid mit Dienen nach Art einer Diels-Alder-Addition (zu Produkten vom Typ 8) umzusetzen. Aussichtsreicher erschien das stärker polare Phosgen, dessen Additionsprodukte leicht zu Lactonen (z. B. 8) hydrolysierbar sein sollten.

Nachdem unter Normaldruck keine Reaktion von Phosgen (in Toluol) mit 1,3-Cyclohexadien eintrat, untersuchten wir die Reaktion unter Hochdruckbedingungen, bei denen die Diels-Alder-Addition besonders in unpolaren Lösungsmitteln stark beschleunigt wird²⁾.

Bei der Reaktion von Phosgen in Toluol mit 1,3-Cyclohexadien bei 80°C und 5000 at Druck entstanden Säurechloride neben wenig Polymerisationsprodukten. Zur Abtrennung der Polymeren wurde schonend destilliert und zur Stabilisierung der Säurechloride mit Methanol/Pyridin verestert. Durch präparative Gaschromatographie wurden 6 Fraktionen getrennt und die ersten 4 als die Verbindungen 1–4 anhand von Vergleichsspektren^{3–8)} identifiziert. Die Fraktion 5 ist Benzoesäure-methylester und die Fraktion 6 ein Gemisch von Monochlorcyclohexencarbonsäuremethylestern.



Verestert man mit Methanol ohne Zusatz von Pyridin, so erhält man außer den Verbindungen 2–4 und Benzoesäure-methylester noch den Methylester 5 und 4 weitere Fraktionen der gleichen Massenzahl, die wegen des geringen Anteils nicht untersucht wurden. Da auch die Fragmentierungsmuster der Massenspektren mit dem von 5 weitgehend übereinstimmen, dürfte es sich um Isomere von 5 handeln.

Die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn man das rohe, nicht destillierte Säurechlorid direkt verestert.

Isomer zu 5, aber im NMR-Spektrum deutlich verschieden, wäre der Orthoester 7, den man durch Diels-Alder-Reaktion von Phosgen mit 1,3-Cyclohexadien zu 6 und Umsetzung mit Methanol erwarten würde.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Besonderer Dank gebührt Herrn R. Bühler für die Ausführung der Hochdruckversuche mit Phosgen.

Experimenteller Teil

Die Hochdruckversuche wurden in einem Autoklaven der Fa. A. Hofer, Mülheim/Ruhr, in einem Teflonrohr ausgeführt (Länge 300 mm, Innendurchmesser 18 mm, Einfüllvolumen 49 ml).

Gaschromatographie, präparativ: Perkin-Elmer F 21 mit 8% SP 1000 auf Gas-Chrom Q 3 m/8 mm als Füllung (100°C, 2.2 at N₂); analytisch: Varian Aerograph 1400; Massenspektren: Finnigan 3200 F-0003 GC/MS-System (Säulenfüllung wie oben); ¹H-NMR-Spektren: Bruker HFX 90.

Hochdruckansätze

6.2 g (78 mmol) reines 1,3-Cyclohexadien wurden mit 40 ml 33proz. toluolischer Phosgen-Lösung (174 mmol) bei 79–81°C 16 h bei 5000 at zur Reaktion gebracht.

Das nach Lit.⁹⁾ dargestellte 1,3-Cyclohexadien wurde vor jedem Ansatz über Natrium destilliert und zur Stabilisierung mit 0.1% Hydrochinon versetzt. Die Reinheit betrug 97–99% (GC).

Das Phosgen wurde mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Der Gehalt im Toluol wurde durch Wägung und Titration mit ethanolischer Kalilauge bestimmt.

Nach der Hochdruckreaktion wird überschüssiges Phosgen (KOH-Falle) und Toluol im Rotationsverdampfer bei 30°C abgezogen und der Rückstand bei 40–50°C/0.01 Torr destilliert. Ausb. 3.8 g Säurechloride.

Veresterung mit Methanol/Pyridin: Nach Lit.¹⁰⁾. Ausb. 3.1 g Ester. Vor der präp. GC wird das rohe Estergemisch bei 50–70°C/2.5 Torr destilliert und die Hauptfraktion (2.3 g) gaschromatographisch getrennt: Frakt. 1 (19%) = 2-Cyclohexen-1-ol (1)^{3–5)}; Frakt. 2 (31%) = 2,4-Cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (2)^{6,7)}; Frakt. 3 (12%) = Diels-Alder-Dimeres von 1,3-Cyclohexadien (3)⁸⁾ (Gemisch von *endo*- und *exo*-Produkt); Frakt. 4 (27%) = 1,3-Cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (4)^{6,7)}; Frakt. 5 (4%) = Benzoesäure-methylester; Frakt. 6 (7%) = Gemisch von Monochlorcyclohexencarbonsäure-methylestern unbekannter Konstitution.

Veresterung ohne Pyridin: Man versetzt 3.5 g des Säurechlorids mit 25 ml Methanol, läßt über Nacht stehen und erwärmt zuletzt 30 min zum Sieden. Man zieht das überschüssige Methanol i. Vak. bei 20°C ab und destilliert den Rückstand bei 2.5 Torr. Ausb. 2.9 g Ester. Präparative Gaschromatographie: Frakt. 1 (21%) = 2; Frakt. 2 (12%) = 3; Frakt. 3 (38%) = 4; Frakt. 4 (8%) = Benzoesäure-methylester; Frakt. 5 (11%) = 2-Methoxy-3-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (5): 90-MHz-¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.69–2.55 (m, 4H, CH₂); 2.50–2.76 (m, J = 7.8 Hz; 1H, CHCO₂CH₃); 3.39 (s, 3H, OCH₃); 3.74 (s, 3H, CO₂CH₃); 4.07–4.27 (m, J = 7.8 Hz; 1H,

CHOCH_3); 5.77–5.89 (m, 2H, olefin. H). – MS (70 eV): $m/e = 170$ (1.6%, M^+), 155 (24.4, M – CH_3), 138 (15.5, M – CH_2OH), 123 (24.4), 111 (20.0, M – CO_2CH_3), 110 (59.0, M – HCO_2CH_3), 84 (78.0, M – $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 79 (100.0, 110 – OCH_3), 69 (56.1), 55 (39.0).

Die Fraktionen 6–9 (10%) konnten präparativ bisher nicht vollständig getrennt werden. Die Massenspektren gleichen weitgehend dem von 5.

Literatur

- ¹⁾ X. Mitteil.: H. P. Kraemer und H. Plieninger, *Tetrahedron* **34**, 891 (1978).
- ²⁾ W. J. LeNoble, *Prog. Phys. Org. Chem.* **5**, 207 (1967).
- ³⁾ P. Brown und C. Djerassi, *Tetrahedron* **24**, 2949 (1968).
- ⁴⁾ R. T. Aplin, H. E. Browning und P. Chamberlain, *Chem. Commun.* **20**, 1071 (1967).
- ⁵⁾ J. Lessard, P. V. Minh Tan, R. Martino und J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **55**, 1015 (1977).
- ⁶⁾ W. J. Bailey, R. Barclay und R. A. Baylouny, *J. Org. Chem.* **27**, 1851 (1962).
- ⁷⁾ D. L. Beach, D. L. Garin, L. A. Kaempfe und K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* **142**, 211 (1977).
- ⁸⁾ D. Valentine, N. J. Turro und G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5202 (1964).
- ⁹⁾ B. Zupancic und W. Wucherpfennig, *Chem. Ber.* **100**, 1764 (1967).
- ¹⁰⁾ H. Meerwein, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 295–324, Thieme, Stuttgart 1965.

[148/80]