

113. Umsetzungen des Cyclohex-3-en-carbaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazons¹⁾

von M. Rey²⁾, R. Bęgrich³⁾, W. Kirmse³⁾ und André S. Dreiding²⁾

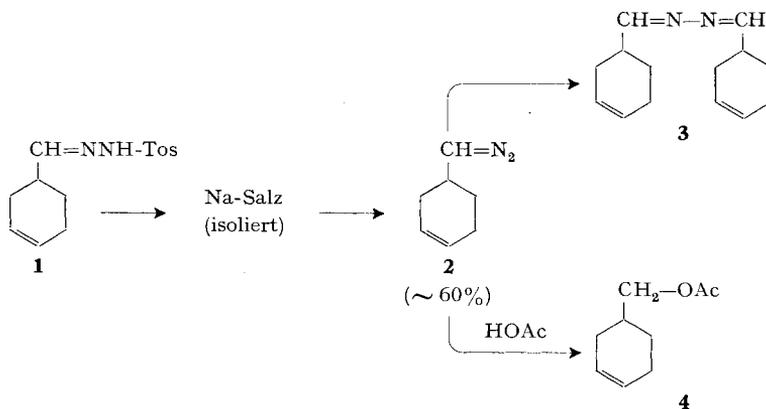
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
 und Institut für Organische Chemie, Universität Marburg (Lahn)

(22. IV. 68)

Summary. The vacuum thermolysis (80–90°) of the sodium salt of cyclohex-3-ene-carbaldehyde *p*-toluenesulfonylhydrazone (**1**) in silicone oil gave diazomethyl-cyclohex-3-ene (**2**). Pyrolytic and photolytic decomposition of this diazo compound **2** lead to methylenecyclohex-3-ene (**5**) and bicyclo[4.1.0]hept-2-ene (**6**) (about 3:1), while the CuCl catalyzed cleavage yielded only **5**. The postulated carbene mechanism should also apply under the direct aprotic decomposition conditions of the sodium salt of **1** in diglyme, where methylenecyclohex-3-ene and bicyclo[4.1.0]hept-2-ene (about 3:1) were formed besides small amounts of 1-methylcyclohexa-1,3-diene (**9**) and bicyclo[4.1.0]hept-3-ene (**8**). Under protic conditions (in ethylene-glycol) methylenecyclohex-3-ene, 1-methylcyclohexa-1,3-diene and 1-methylcyclohexa-1,4-diene (**14**) were produced in a ratio of 1:1:1.

The direct mild thermolysis of cyclohex-3-ene-carbaldehyde *p*-toluenesulfonylhydrazone (**1**) in benzene solution afforded *N*-(*p*-toluenesulfonyl)-*O*-(*p*-toluenesulfinyl)-cyclohex-3-en-yl- α -methanolamine (**15**) and di-(cyclohex-3-en-yl-methyl)-ammonium *p*-toluenesulfonate (**16**), the structures of which were supported by their nmr. spectra and by alkaline cleavage.

Vor kurzem haben BABAD, FLEMON & WOOD [2] die basenkatalysierte Zersetzung des Natriumsalzes von Cyclohex-3-en-carbaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**1**) unter besonderer Berücksichtigung des Lösungsmittelleffektes beschrieben. In einem anderen Zusammenhang [3] [4] [5] studierten wir die gleichen Reaktionen.

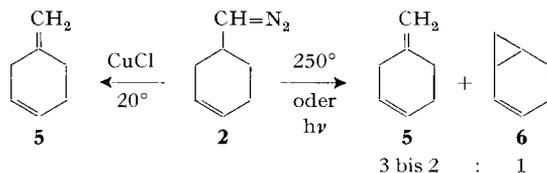


¹⁾ Ein Teil dieser Resultate wurde am 1964-Symposium «Modern Aspects of Stereochemistry» in Sheffield, England, vorgetragen [1].

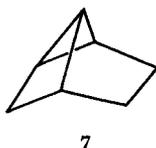
²⁾ Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

³⁾ Institut für Organische Chemie, Universität Marburg (Lahn).

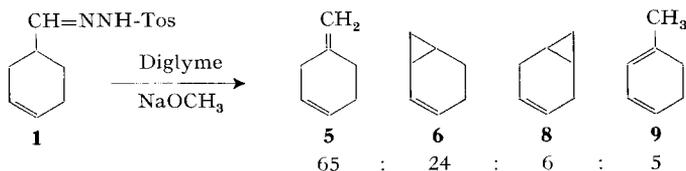
Aus einer Suspension des isolierten Natriumsalzes von **1** in Siliconöl liess sich bei 80–90° im Hochvakuum das Diazomethyl-cyclohex-3-en (**2**) herausdestillieren. Seine Struktur ergab sich aus der direkten Umwandlung in (Cyclohex-3-en-carbaldehyd)-azin (**3**)⁴ und aus der Behandlung mit Essigsäure, wobei Acetoxymethyl-cyclohex-3-en (**4**) entstand. Unter Bedingungen, bei denen Diazoverbindungen in Carbene umgewandelt werden [3] [7]–[11], entstanden zwei C₇H₁₀-Kohlenwasserstoffe:



Pyrolyse von Diazomethyl-cyclohex-3-en (**2**) bei 250° sowie seine Pyrex-filtrierte Bestrahlung in Ätherlösung mit einer Hochdrucklampe bei –50° lieferten in je etwa 60-proz. Ausbeute Methylcyclohex-3-en (**5**) und Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (**6**) im Verhältnis von 3:1 bis 2:1. Eine CuCl-katalysierte Zersetzung in Äther bei Raumtemperatur produzierte fast reines Methylcyclohex-3-en in über 60-proz. Ausbeute. Trotz spezifischer Aufmerksamkeit wurde ein Produkt mit den Eigenschaften [12] von Tricyclo[4.1.0.0^{3,7}]heptan (**7**, genannt Trisequan [13]) unter diesen Bedingungen nicht vorgefunden⁵).



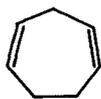
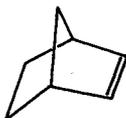
Bei der direkten Zersetzung des Natriumsalzes von Cyclohex-3-en-carbaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**1**) in Diglyme [4] [14] (aprotisch) bildeten sich 60–80% eines Gemisches der zwei oben beschriebenen Kohlenwasserstoffe **5** und **6** zusammen mit wenig Bicyclo[4.1.0]hept-3-en (**8**) und 1-Methylcyclohexa-1,3-dien (**9**).



Das Rohprodukt wurde katalytisch hydriert und bestand dann hauptsächlich aus Methylcyclohexan und Bicyclo[4.1.0]heptan neben wenig 1- und 4-Methylcyclohexen (partielle Hydrierung). Nicht nachweisbar waren Cycloheptan, Bicyclo[2.2.1]heptan und Bicyclo[3.1.1]heptan [15], deren Auftreten auf die Anwesenheit von Cyclohepta-

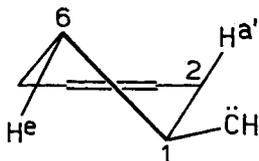
- ⁴) Für die Entstehung von Azinen aus Diazoverbindungen siehe [6] und dortige Literaturangaben.
⁵) Unsere Versuche, das damals unbekannte Trisequan (**7**) herzustellen, dienten der Bestätigung des vorgeschlagenen Mechanismus für eine andere Reaktion [5]. Inzwischen ist es unter diesen [2] und auch anderen [12] Bedingungen hergestellt worden.

1,4-dien (**10**), Bicyclo[2.2.1]hepten (**11**) oder Tricyclo[4.1.0.0^{3,7}]heptan (**7**) und Bicyclo[3.1.1]hepten (**12**) im Umlagerungsprodukt hingewiesen hätte.


10

11

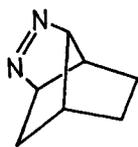
12

Diese Reaktionen lassen sich zwangslos erklären, wenn man annimmt, dass das Diazomethyl-cyclohex-3-en (**2**) sich zuerst in ein Carben umwandelt, welches dann die bekannten [3] [11] Wasserstoffverschiebungen mit Cyclisierung erfährt. Vorwiegend ist in allen Fällen die sterisch günstige 1,2-Wasserstoffverschiebung zu Methylencyclohex-3-en (**5**). Diese Spezifität erscheint am stärksten, wenn die Stickstoffabspaltung unter den milderen, durch CuCl katalysierten Bedingung erfolgt. Das Auftreten von Zwischenprodukten höherer Energie bei der Pyrolyse und bei der Photolyse von **2** zeigt sich dadurch, dass hier auch 1,3- (nicht aber 1,4-) Wasserstoffverschiebungen (Insertionen [9] [11] [12] [16]) auftreten (Produkte **6** und **8**). In Übereinstimmung



mit BABAD, FLEMON & WOOD [2] erklären wir das 4:1-Produkteverhältnis von **6** zu **8** mit dem kleineren Torsionswinkel von H^{a'}-C2-Cl-CH (ca. 45°) im Vergleich zu H^e-C6-Cl-CH (ca. 60°) [4].

Die Isolierung von Diazomethyl-cyclohex-3-en (**2**) und nicht einer tricyclischen Azoverbindung **13**, wie sie bei den entsprechenden siebengliedrigen Ringverbindungen beobachtet wurde [17], weist darauf hin, dass einer transannularen Beteiligung der Doppelbindung im sechsgliedrigen Ringsystem eine starke Spannung im Wege steht⁶⁾.

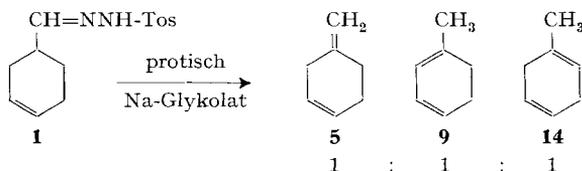


oder


13

Bei der Zersetzung des Natriumsalzes von **1** in einem protischen Lösungsmittel (hier Äthylenglykol) fanden wir in etwa 30-proz. Ausbeute Methylencyclohex-3-en (**5**), 1-Methylcyclohexa-1,3-dien (**9**) und 1-Methylcyclohexa-1,4-dien (**14**) im Verhältnis von 1:1:1. Andere Kohlenwasserstoffe waren, wenn überhaupt, nur in sehr viel kleineren Mengen (< 1%) vorhanden.

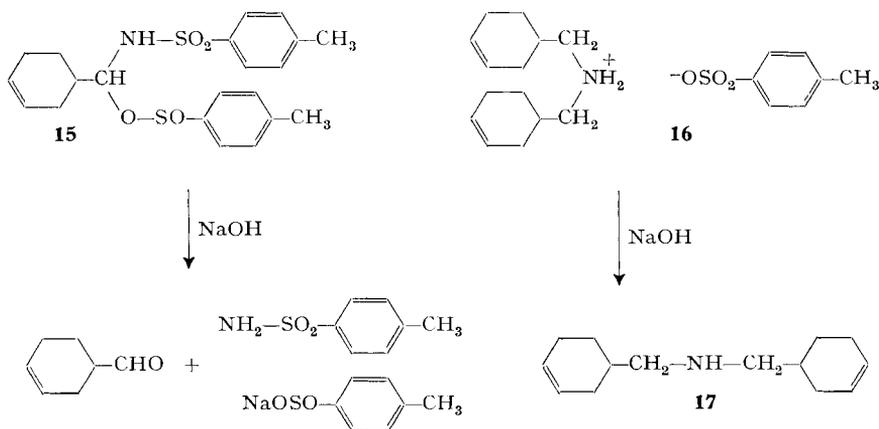
⁶⁾ Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kamen RUESCH & LANGJAHR in diesem Laboratorium [18] bei der Solvolyse des *p*-Toluolsulfonsäureesters von Cyclohex-3-en-yl-methanol, die nur Formyloxy- und Acetoxy-methyl-cyclohex-3-en bildete.



Diese Variante der BAMFORD-STEVENSON-Reaktion [19] entspricht eher der Zersetzung einer protonierten Form von **2** [3] [8]. Dementsprechend wurden auch keine Cyclopropanderivate gebildet.

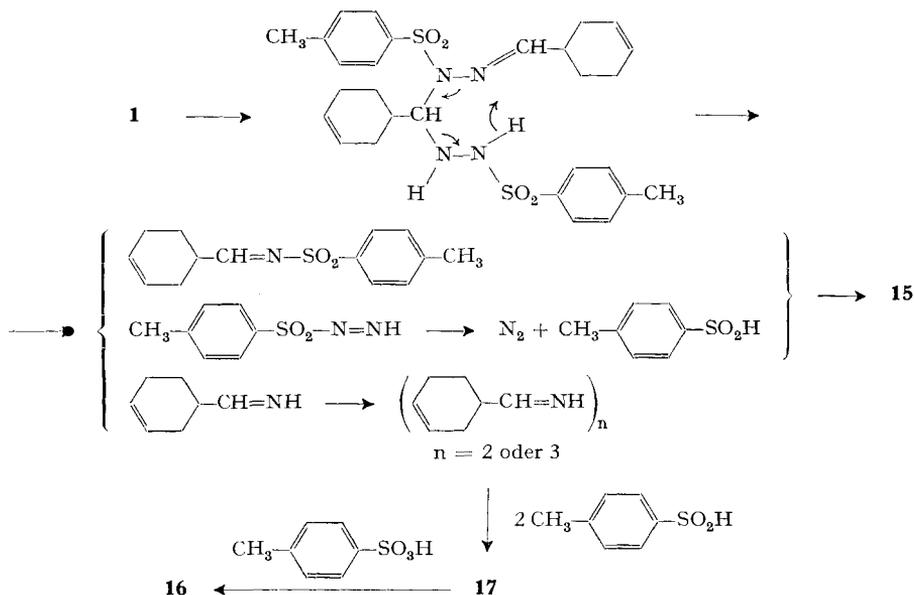
Die hier beschriebenen Produkte wurden jeweils präparativ gas-chromatographisch isoliert und durch Vergleich hauptsächlich der NMR.-Spektren mit auf folgende Weisen authentisch hergestellten Präparaten identifiziert: Methylencyclohex-3-en (**5**) durch Pyrolyse von Acetoxymethyl-cyclohex-3-en (**4**) [20], 1-Methylcyclohexa-1,4-dien (**14**) durch BIRCH-Reduktion von Toluol [21], Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (**6**) und Bicyclo[4.1.0]hept-3-en (**8**) durch Methylenaddition [22] an Cyclohexa-1,3-dien, respektive Cyclohexa-1,4-dien, und (Cyclohex-3-en-carbaldehyd)-azin (**3**) aus Cyclohex-3-en-carbaldehyd und Hydrazin.

Im Verlaufe der oben beschriebenen Studien haben wir noch eine Reaktion ganz anderer Art bemerkt, welche hier kurz erwähnt werden soll: Beim längeren Stehen oder beim Erhitzen des Cyclohex-3-en-carbaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazons (**1**) in Benzollösung entstehen zwei Produkte $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}_2$, Smp. $125-6^\circ$, und $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{S}$, Smp. $201-2^\circ$, denen die Strukturen **15** und **16** zugeordnet werden. Das NMR.-Spektrum von **15** zeigt zwei verschiedene *p*-Tolylreste und einen (Cyclohex-3-en-yl-methylen)-Rest. Bei der alkalischen Spaltung wurde Cyclohex-3-en-carbaldehyd sowie *p*-Toluolsulfonamid isoliert und *p*-Toluolsulfinsäure festgestellt. Die Struktur von **16**



ergab sich ebenfalls aus dem NMR.-Spektrum (ein *p*-Toluolsulfonsäurerest und zwei (Cyclohex-3-en-yl-methyl)-Reste) und aus der Alkalibehandlung einer wässrigen Lösung, wobei Di-(cyclohex-3-en-yl-methyl)-amin (**17**) freigesetzt wurde.

Zur partiellen Erklärung der Bildung von **15** und **16** aus **1** kann man die folgenden Umwandlungen in Betracht ziehen:



Diese Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG und von der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH unterstützt. Wir danken auch der Firma SANDOZ AG, Basel, für eine grosszügige Forschungsbeihilfe.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. wurden in einem BÜCHI-Schmelzpunktapparat (System Dr. TOTTOLI) gemessen und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium des Institutes (Leitung H. FROHOFER). Die Banden der IR.-Spektren sind in cm^{-1} angegeben, wobei *w* = schwache, *m* = mittlere und *s* = starke Banden bedeuten.

NMR.-Spektren. Die Signale der NMR.-Spektren (aufgenommen mit einem VARIAN-A60-Spektrometer) sind hier in der folgenden Weise beschrieben: NMR. (Lösungsmittel): δ -Wert in ppm/Multiplizität (Aufspaltung in Hertz), Anzahl der Protonen *Pr* (Zuordnung). Die δ -Werte beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Die Multiplizität wird durch folgende Symbole ausgedrückt: *S* = Singlett, *D* = Dublett, *Q* = Quartett, *M* = Multipllett; die nach den Symbolen stehenden Zeichen bedeuten: *b* = breit, *g* = gespalten, *k* = komplex, *d* = degeneriert.

Gas-Chromatographie. – Methode A: Analytisch, A-600 HY-FI (AEROGRAPH), Flammenionisations-Detektor, Ofentemperatur 45°, Säule: 1,2 m lang, 1/8 inch Durchmesser, beladen mit 12% Emulphor O auf Chromosorb W, 25 ml/Min. Stickstoff.

Methode B: Analytisch, Fraktometer F6 (PERKIN-ELMER), Hitzdraht-Detektor, Ofentemperatur 70°, Säule: 4 m lang, beladen mit 15% Tetraäthylenglykol-dimethyläther auf Chromosorb W (mit 20% Periston), 1,2 atü = 75 ml/Min. Wasserstoff.

Methode C: Analytisch, Fraktometer F6 (PERKIN-ELMER), Flammenionisations-Detektor, Ofentemperatur 70°, Säule: 50 m Kapillarsäule beladen mit Polypropylenglykol, 1,25 atü = 150 ml/Min. Stickstoff, Strömungsteilung 1:100.

Methode D: Analytisch und präparativ, Autoprep-A-700 (AEROGRAPH) Hitzdraht-Detektor, Ofentemperatur 80–90°, Säule: 4 m lang, 3/8 inch Durchmesser, beladen mit 30% Diäthylenglykol-succinat auf Chromosorb W, 200 ml/Min. Helium.

Methode E: Analytisch und präparativ, Autoprep-A-700 (AEROGRAPH) Hitzdraht-Detektor, Ofentemperatur 95°, Säule: 4 m lang, 3/8 inch Durchmesser, beladen mit 12% Emulphor O auf Kieselgur MERCK, 200 ml/Min. Helium.

Methode F: Präparativ, Autoprep-A-90-P3 (AEROGRAPH) Hitzdraht-Detektor, Ofentemperatur 65°, Säule: 6 m lang, beladen mit 30% Carbowax 20M auf Chromosorb P, 190 ml/Min. Wasserstoff.

Die verschiedenen Substanzen sind hier gas-chromatographisch durch ihre relativen Retentionszeiten (R_M), bezogen auf diejenige des Methylencyclohex-3-ens (**5**) ($R_M = 1,0$) charakterisiert. Die beobachteten R_M -Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst und werden in den einzelnen Experimenten nicht mehr erwähnt. Die dort angegebenen Prozentzahlen sind die Flächeninhaltsanteile der an den entsprechenden R_M -Stellen erscheinenden Banden.

	Methode				
	A	B	C	D	E
Methylcyclohexan		0,43	0,765		
3- und 4-Methylcyclohexen		0,64	0,87		
Bicyclo[2.2.1]heptan			0,88		
1-Methylcyclohexen		0,79	0,95		
Bicyclo[3.1.1]heptan			0,97		
Cycloheptan			0,985		
Methylencyclohex-3-en (5)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
1-Methylcyclohexa-1,3-dien (9)		1,10	1,03	1,0	
Bicyclo[4.1.0]heptan		0,98	1,07		
Bicyclo[4.1.0]hept-3-en (8)		1,23	1,16		
Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (6)		1,39	1,21	1,25	1,30
1-Methylcyclohexa-1,4-dien (14)				1,40	

Cyclohex-3-en-carbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon (I). Zu einer Suspension von 10 g (53,7 mMol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid [23] in 20 ml MeOH wurde eine Lösung von 5,93 g (53,7 mMol) Cyclohex-3-en-carbaldehyd in 15 ml Methanol während 3 Min. bei Zimmertemperatur getropft. Zur farblosen, klaren Lösung des Tosylhydrazons **1** wurde zwecks Kristallisation unter Rühren Wasser getropft, bis die jeweils auftretende Trübung eben noch verschwand. Über Nacht kristallisierte das analysenreine Tosylhydrazon **1** bei Zimmertemperatur in farblosen Nadeln, Smp. 86,8–88,4° (Lit. 79–80° [2]), Ausbeute: 13,3 g (84%). – IR. (CHCl_3): 3500 *w*, 3180 *w*, 2890 *m*, 1628 *w*, 1597 *m*, 1492 *w*, 1450 *w*, 1437 *w*, 1411 *w*, 1365 *s*, 1318 *m*, 1291 *w*, 1163 *s*, 1090 *m*, 1040 *m*, 1015 *m*, 965 *w*, 900 *m*, 866 *w* cm^{-1} . – NMR. (CDCl_3): 8,4–8,1/*Sb*, 1 Pr (NH); 7,80/*D* ($J = 8,3$), 2 Pr (*o*-ArH); 7,26/*D* ($J = 8,3$), 2 Pr (*m*-ArH); 7,18/*D* ($J = 8,4$), 1 Pr (–CH=N–); 5,60/*Sg*, 2 Pr (CH=CH); 2,7–1,1/*Mbk*, 7 Pr ($\text{CH}_2 + \text{CH}$); 2,41/*S*, 3 Pr (ArCH_3) δ (Hz).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ Ber. C 60,40 H 6,52 N 10,06 S 11,52%
(278,38) Gef. „ 60,42 „ 6,75 „ 10,26 „ 11,46%

Natriumsalz des Cyclohex-3-en-carbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazons (I). Eine Lösung des Tosylhydrazons **1** in 100 ml Dimethoxyäthan (theoretisch 53,7 mMol, da hergestellt durch Zusammengeben von 6 g (54,5 mMol) Cyclohex-3-en-carbaldehyd und 10 g (53,7 mMol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 100 ml Dimethoxyäthan) wurde unter Rühren und Kühlung mit Eis zu einer Aufschlammung von 5,3 g (110 mMol) Natriumhydrid (50-proz. Suspension in Öl) in 200 ml Dimethoxyäthan langsam getropft. Die entstandene crèmeartige Masse wurde abfiltriert, gut mit Äther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet (16 g). – IR. (KBr): 4300 *w*, 3400 *w*, 3140 *w*, 2880 *s*, 1618 *m*, 1545 *w*, 1452 *s*, 1378 *m*, 1341 *w*, 1218 *s*, 1150 *m*, 1129 *m*, 1088 *m*, 1034 *m*, 1018 *w*, 996 *w*, 929 *w*, 811 *m* cm^{-1} .

Dieses Na-Salz löste sich vollständig in Wasser und lieferte nach Ansäuern mit 5-proz. HCl eine Fällung, deren IR.-Spektrum mit dem von **1** identisch war.

Diazomethyl-cyclohex-3-en (2). Ein Gemisch von 16,0 g (53,6 mMol) des Na-Salzes von Cyclohex-3-en-carbaldehyd-toluolsulfonylhydrazon (**1**) und 120 ml Siliconöl wurde im Hochvakuum

(0,1 Torr) während 4 Std. auf 80–90° erhitzt. Dabei destillierte das Diazomethyl-cyclohex-3-en langsam in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Nach dem Erwärmen erhielt man 5,1 g (80%) einer gelbroten beweglichen Flüssigkeit, deren Geruch an Diazomethan erinnerte und welche in Gegenwart von Wasser sofort N_2 abspaltete. – *IR.* (CCl_4): 2990 *w*, 2880 *m*, 2035 *s*, 1720 *w*, 1640 *w*, 1440 *w*, 1425 *w*, 1250 *m*, 1070 *s*, 1015 *m* cm^{-1} .

Bei der Umsetzung einer Ätherlösung von **2** mit Essigsäure entstand unter N_2 -Entwicklung ein Produkt, dessen Geruch und *IR.*-Spektrum identisch waren mit denen des *Acetoxymethyl-cyclohex-3-ens* (**4**) (siehe unten).

Thermolyse (70°) von *Diazomethyl-cyclohex-3-en* (**2**). 1,0 g (8,18 mMol) Diazomethyl-cyclohex-3-en wurde in einem Kugelrohr langsam bis auf 70° erwärmt. Bei 50° bemerkte man eine Entfärbung unter N_2 -Entwicklung. Nach 30 Min. wurde bei 100–120°/0,05 Torr destilliert; Ausbeute 0,7 g (84%) eines Öls, dessen *IR.*-Spektrum identisch war mit dem eines authentisch hergestellten Präparates von (*Cyclohex-3-en-carbaldehyd*)-azin (**3**) (siehe unten).

(*Cyclohex-3-en-carbaldehyd*)-azin (**3**). 4,0 g (80 mMol) Hydrazinhydrat wurden mit einer Pipette langsam unter Rühren und Kühlen mit Eis zu 17,69 g (160 mMol) Cyclohex-3-en-carbaldehyd getropft. Nach 30 Min. wurde das entstandene Azin in Äther aufgenommen und die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes bei 110–113°/0,05 Torr gab 14 g (80%) (*Cyclohex-3-en-carbaldehyd*)-azin, Smp. 15–19°. – *IR.* ($CHCl_3$): 3320 *w*, 2920 *s*, 1710 *w*, 1641 *s*, 1450 *w*, 1434 *m*, 1315 *w*, 1220 *m*, 1139 *w*, 1039 *w*, 968 *m*, 939 *w*, 907 *m*, 868 *w* cm^{-1} .

$C_{14}H_{20}N_2$ (216,33) Ber. C 77,60 H 9,30 N 13,11% Gef. C 77,84 H 9,52 N 13,29%

Acetoxymethyl-cyclohex-3-en (**4**). Ein Gemisch von 20,05 g (178 mMol) (*Cyclohex-3-en-yl*)-methanol [24], 36,43 g (356 mMol) Essigsäureanhydrid und 240 ml Pyridin wurde 30 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen, auf Eiswasser gegossen, mit NaCl ausgesalzen und zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit 2*N* H_2SO_4 , gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und, nach dem Trocknen über Na_2SO_4 , im Vakuum eingedampft. Destillation des Rückstandes gab 19,5 g (70%) *Acetoxymethyl-cyclohex-3-en*, Sdp. 83°/11 Torr. – *IR.* (CCl_4): 3000 *m*, 2890 *s*, 2820 *w*, 1730 *s*, 1460 *w*, 1448 *w*, 1432 *m*, 1380 *w*, 1360 *s*, 1228 *s*, 1140 *w*, 1030 *s*, 966 *w*, 919 *w* cm^{-1} .

$C_9H_{14}O_2$ (154,21) Ber. C 70,09 H 9,15% Gef. C 69,60 H 9,29%

Methylencyclohex-3-en (**5**). 18,0 g (117 mMol) *Acetoxymethyl-cyclohex-3-en* (**4**) wurden in einem senkrecht stehenden, mit Raschig-Ringen gefüllten Rohr (1,5 × 20 cm), welches auf einer Länge von 13 cm auf 450° erhitzt wurde, durchgetropft (15–20 Tropfen pro Min.) [20]. Das Pyrolysat wurde unten in einer mit Eis/NaCl gekühlten Vorlage aufgefangen, mit $NaHCO_3$ mehrmals gewaschen und bei 104–106° destilliert. Ausbeute an *Methylencyclohex-3-en* 7 g (63%). – *IR.* (CCl_4): 3105 *w*, 3070 *m*, 2950 *s*, 2770 *w*, 1781 *w*, 1660 *s*, 1452 *w*, 1440 *m*, 1428 *m*, 1341 *w*, 1311 *w*, 1230 *w*, 1172 *w*, 1100 *s*, 1037 *w*, 1023 *w*, 990 *w*, 928 *w*, 907 *w*, 887 *s*, 870 *w* cm^{-1} . – *NMR.* (CCl_4): 5,61/Sg, 2 Pr (CH=CH) 4,68/Sg, 2 Pr (=CH₂); 2,72/Sg, 2 Pr (=CCH₂C=); 2,22/Sg, 4 Pr (=CCH₂) δ (Hz).

Bestrahlung von Diazomethyl-cyclohex-3-en (**2**). Eine Lösung von 4,20 g (34,3 mMol) frisch hergestelltem Diazomethyl-cyclohex-3-en in 250 ml Äther wurde 10 Std. mit einem Q-700-HANAU-Hochdruckbrenner durch einen Pyrexfilter bei –50° belichtet. Die N_2 -Abgabe betrug 580 ml (71%). Die fast farblose Lösung wurde durch Abdestillieren des Äthers stark konzentriert und gaschromatographisch (Methode E) untersucht. Die Analyse zeigte ein Kohlenwasserstoffgemisch im Verhältnis von 65:29:6, welches in guter Ausbeute präparativ (Methode E) in 2 Fraktionen aufgetrennt wurde: Die 1. Fraktion bestand aus *Methylencyclohex-3-en* (**5**), durch *NMR.*-Vergleich (Spektrum, siehe oben) identifiziert. – Die 2. Fraktion war *Bicyclo[4.1.0]hept-2-en* (**6**). *IR.* (CCl_4): 3035 *s*, 2940 *s*, 2860 *m*, 1642 *m*, 1450 *m*, 1400 *w*, 1359 *w*, 1330 *w*, 1318 *w*, 1260 *w*, 1250 *w*, 1192 *w*, 1170 *w*, 1105 *m*, 1078 *w*, 1054 *m*, 1024 *s*, 1015 *m*, 961 *w*, 926 *m*, 905 *w*, 875 *m*, 861 *m* cm^{-1} . *NMR.* (CCl_4): 6,00/M, 1 Pr (=CH); 5,31/M, 1 Pr (=CH); 2,4–0,9/Mbk, 6 Pr (CH₂+CH); 0,68/M, 2 Pr (Cyclopropan-CH₂) δ (Hz).

Katalytische Spaltung von Diazomethyl-cyclohex-3-en (**2**). Zu einer Lösung von 0,90 g (7,36 mMol) frisch hergestelltem Diazomethyl-cyclohex-3-en in 20 ml Äther wurde portionenweise 0,4 g CuCl gegeben. Nachdem die N_2 -Entwicklung beendet war (etwa 1 Std. bei Raumtemperatur), wurde

abfiltriert und die Lösung so sorgfältig einkonzentriert, dass keine Kohlenwasserstoffe wegdestillierten. Kugelrohrdestillation gab 0,42 g (60%) *Methylencyclohex-3-en* (**5**), Sdp. 80–110°, welches nach Gas-Chromatogramm (Methode A) und NMR.-Spektrum mindestens zu 95% rein war.

Pyrolyse (250°) von *Diazomethyl-cyclohex-3-en* (**2**). 2,0 g (16,4 mMol) frisch hergestelltes Diazomethyl-cyclohex-3-en wurden auf ein senkrecht stehendes, mit RASCHIG-Ringen gefülltes, an einer Länge von 13 cm bei 250° erhitztes Rohr (1,5 × 20 cm) getropft (6 Tropfen pro Min.). Das Pyrolysat liess sich unten in einer mit Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage auffangen, Ausbeute 1,3 g (85%) einer hellgelben Flüssigkeit. Gas-Chromatographie (Methode D) zeigte ein Gemisch von 4 Kohlenwasserstoffen im Verhältnis von 74:25:0,8:0,2. Das präparativ abgetrennte Hauptprodukt (Methode D) konnte durch IR.- und NMR.-Vergleich als *Methylencyclohex-3-en* (**5**) identifiziert werden. Die gas-chromatographische Retentionszeit der 25%-Komponente liess auf die *Bicyclo[4.1.0]hept-2-en*-Struktur **6** schliessen.

Zersetzung von Cyclohex-3-en-carbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon (**1**) mit Natriummethylat in Diglyme. Nach einer früher angegebenen Vorschrift [4] [14] wurde eine Lösung des Tosylhydrazons **1** in Diglyme in eine unter Rückfluss siedende Suspension von 5 Moläqu. Natriummethylat in Diglyme getropft, wobei die entstandenen Reaktionsprodukte laufend in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Vorlage abdestillierten. Die Zusammensetzung des C₇H₁₀-Kohlenwasserstoffgemisches war bei 5 Versuchen nie genau reproduzierbar. Das Produkte-Verhältnis, bei einer N₂-Entwicklung von 80–95%, zeigte nach gas-chromatographischer Analyse (Methode B und C) Gemische von 59–72% *Methylencyclohex-3-en* (**5**), 4–8% 1-Methylcyclohexa-1,3-dien (**9**), 20–28% *Bicyclo[4.1.0]hept-2-en* (**6**) und 4–8% *Bicyclo[4.1.0]hept-3-en* (**8**). Durch Vortrennung auf einer Säule (3 × 200 cm, Polyäthylenglykol 20000 auf Kieselgur, 60°, 0,4 atü Helium; Umwälzanlage) und anschliessender gas-chromatographischer Feinauftrennung (Methode F) konnten **5**, **6** und **8** rein erhalten werden. Die IR.-Spektren stimmten bei allen drei Substanzen mit denen der authentischen Produkte⁷⁾ überein. 1-Methylcyclohexa-1,3-dien (**9**) wurde hier durch genauen Vergleich der Retentionszeit im Gas-Chromatogramm (Methode B und C) identifiziert. Hydrierung eines Gemisches von 60% **5**, 8% **9**, 24% **6** und 8% **8** mit ADAMS-Katalysator in Pentan zeigte nach Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeiten (Methode D und E, siehe allg. Teil) ein Gemisch von 57% Methylcyclohexan, 6% 4-Methylcyclohexen, 11% 1-Methylcyclohexen und 25% *Bicyclo[4.1.0]heptan*, *Bicyclo[2.2.1]heptan*, *Bicyclo[3.1.1]heptan* und Cycloheptan waren nicht nachweisbar.

Zersetzung von Cyclohex-3-en-carbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon (**1**) mit Natrium-Äthylenglykolat. Eine Lösung von 5,00 g (18 mMol) *Cyclohex-3-en-carbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon* in 50 ml 1,3*N* Natrium-äthylenglykolat-Lösung (hergestellt durch portionenweises Auflösen von 3 g Natrium in 100 ml trockenem Äthylenglykol) wurde in einem Ölbad langsam erhitzt, bis nach 1 bis 2 Std. bei etwa 150° keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Die langsam entstehenden Kohlenwasserstoffe wurden fortwährend mit einem feinen N₂-Strom aus dem Reaktionsgemisch in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage getrieben, Ausbeute 0,45 g (28%) einer gelben Flüssigkeit, welche in der Gas-Chromatographie (Methode D) ein Gemisch von 3 Fraktionen im Verhältnis von 66:1:33 zeigte. Durch präparative Gas-Chromatographie (Methode D) wurden die beiden Hauptfraktionen isoliert, wobei sich die erste Fraktion nach NMR. immer noch als ein Gemisch von zwei Substanzen erwies. – 1. Fraktion: 140 mg, Gemisch von 50% *Methylencyclohex-3-en* (**5**) und 50% *Methylcyclohexa-1,3-dien* (**9**). UV. (Alkohol): λ_{max} 262 nm (ϵ 3300). NMR. (CCl₄): 5,60/Sg, 5 Pr; 4,68/S, 2 Pr; 2,71/Sbg, 2 Pr; 2,21/Sg, 4 Pr; 2,08/S, 4 Pr; 1,75/S, 3 Pr δ (Hz) (totale Pr-Zahl = 20, da das Gemisch genau 1:1). Die NMR.-Banden des *Methylencyclohex-3-en*s in diesem Misch-Spektrum wurden durch Vergleich mit dem eines authentischen Präparates von **5** (siehe oben) identifiziert. Die restlichen NMR.-Banden und die UV-Absorption erlauben eine sinnvolle Interpretation für die 1-Methylcyclohexa-1,3-dien-Struktur (**9**). – 2. Fraktion: 70 mg, *Methylcyclohexa-1,4-dien* (**14**). NMR. (CCl₄): 5,61/S, 2 Pr (CH=CH); 5,33/Sbg, 1 Pr (=CH); 2,55/S, 4 Pr (=CCH₂C=); 1,64/S, 3 Pr (=CCH₃) δ (Hz). Dieses NMR.-Spektrum war identisch mit demjenigen eines authentischen Präparates von **14**, hergestellt nach der Methode von BIRCH [21].

N-(p-Toluolsulfonyl)-O-(p-toluolsulfinyl)-cyclohex-3-en-yl- α -methanolamin (**15**). – a) Aus *Cyclohex-3-en-carbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon* (**1**): 1,00 g (3,6 mMol) **1** wurde in 10 ml Benzol ge-

⁷⁾ Die authentischen Substanzen **6** und **8** wurden durch Methylenaddition [22] an Cyclohexa-1,3-dien, bzw. Cyclohexa-1,4-dien, hergestellt.

löst und im Dunkeln während 50 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Aus der sich allmählich gelb färbenden Lösung fielen unter N₂-Entwicklung langsam Kristalle aus, welche abfiltriert und mit Benzol gewaschen wurden; Ausbeute 600 mg (79%), Reinheit etwa 80%. Die Verunreinigungen waren **16** und das Ammoniumsalz der *p*-Toluolsulfonsäure. Zur Herstellung von 95-proz. reinem **15** in etwas schlechterer Ausbeute wurde die ausgeschiedene Substanz schon nach 30 Std. abfiltriert. Gutes Waschen mit Wasser, mehrmaliges Lösen in Methanol bei Zimmertemperatur und Auskristallisieren bei –20° gab ein analysenreines Produkt, Smp. 125,2–126°. – IR. (KBr): 3300 *m*, 3050 *w*, 2940 *m*, 2850 *w*, 1920 *w*, 1652 *w*, 1600 *m*, 1492 *w*, 1420 *s*, 1388 *w*, 1332 *s*, 1315 *s*, 1302 *s*, 1290 *s*, 1212 *w*, 1182 *w*, 1159 *s*, 1120 *m*, 1091 *m*, 1080 *s*, 1040 *w*, 1017 *w*, 983 *m*, 957 *w*, 942 *w*, 916 *m*, 875 *s*, 811 *s*, 774 *m*, 745 *m*, 737 *m*, 703 *m*, 679 *s* cm⁻¹. – NMR. (CF₃COOH): 8,0–7,1/*Mst*, 10 Pr (ArH + CH=NNH); 5,73/*S*, 2 Pr (CH=CH); 2,47/*S*, 6 Pr (ArCH₃); 2,9–1,4/*Mbk*, 7 Pr (CH₂ + CH) δ (Hz).

C ₂₁ H ₂₅ NO ₄ S ₂ (419,57)	Ber. C 60,25 Gef. „ 60,24	H 6,02 „ 6,24	N 3,32 „ 3,53	S 15,21% „ 15,06%
--	------------------------------	------------------	------------------	----------------------

b) *Direkt aus Cyclohex-3-en-carbaldehyd und p-Toluolsulfonhydrazid*: Ein Gemisch von 10 g (53,7 mMol) *p*-Toluolsulfonhydrazid, 7,2 g (65,2 mMol) Cyclohex-3-en-carbaldehyd und 40 ml Benzol wurde unter einem Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nachdem alles Wasser aus dem Reaktionsgemisch hinausgetrieben war, wurde noch 60 Min. weiter erhitzt und dann Sauerstoff durch die Lösung durchgeleitet. Schon nach kurzer Zeit fiel **15** aus. Durch zeitweiliges Durchleiten von Sauerstoff durch die Mutterlauge konnten total 7 g (62%) ca. 80-proz. reines **15** in 5 Ernten erhalten werden.

Alkalische Spaltung von N-(p-Toluolsulfonyl)-O-(p-toluolsulfinyl)-cyclohex-3-en-yl-α-methanolamin (15). Eine Lösung von 200 mg der Verbindung **15** in 7 ml 10-proz. NaOH wurde mit Äther extrahiert, wobei ein Produkt anfiel, welches im Kugelrohr bei 40–50°/14 Torr destillierte. Nach einem Vergleich des IR.-Spektrums handelt es sich um Cyclohex-3-en-carbaldehyd. Aus der wässrigen Phase kristallisierte nach Ansäuern mit konz. HCl *p*-Toluolsulfonamid (Smp. 130–134°, IR.-Vergleich). Zum Nachweis der ebenfalls gebildeten *p*-Toluolsulfinsäure wurden 50 mg **15** mit 10-proz. NaOH behandelt und die mit Äther gewaschene Wasserphase mit H₂SO₄ neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde der Rückstand in 1 ml konz. H₂SO₄ gelöst und mit 1 Tropfen Anisol behandelt. Die entstandene Blaufärbung deutete auf das Vorhandensein von *p*-Toluolsulfinsäure hin [25]. Beim Versuch, das Na-Salz der *p*-Toluolsulfinsäure zu isolieren, erhielt man nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, infolge der leichten Oxydierbarkeit, nur das Natriumsalz der *p*-Toluolsulfonsäure.

Di-(cyclohex-3-en-yl-methyl)-ammonium-p-toluolsulfonat (16). Eine Lösung von 5 g (26,9 mMol) *p*-Toluolsulfonhydrazid und 3,56 g (32,3 mMol) Cyclohex-3-en-carbaldehyd in 30 ml Benzol wurde nach dem Austreiben des entstandenen Wassers mit einem Wasserabscheider noch weitere 80 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die gelbrote Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in wenig Methanol gelöst. Bei Zugabe von 150 ml Äther fielen 1,35 g (26%) des Di-(cyclohex-3-en-yl-methyl)-ammonium-*p*-toluolsulfonats in mikroskopisch kleinen farblosen Nadeln aus, Smp. 192–197°. Ein analysenreines Präparat wurde durch Umkristallisation aus heissem Wasser erhalten; Smp. 201–202,2°. – UV. (Alkohol, λ_{max} in nm (ε)): 221 (22700); Schulter 228 (18500). – IR. (KBr): 3120 *m*, 3030 *m*, 2925 *m*, 2850 *m*, 1648 *w*, 1592 *w*, 1555 *m*, 1490 *w*, 1440 *m*, 1217 *s*, 1170 *s*, 1118 *s*, 1028 *s*, 1005 *s*, 847 *w*, 814 *s*, 770 *s*, 730 *w*, 708 *w*, 678 *s* cm⁻¹. – NMR. (CF₃COOH): 7,83/*D* (*J* = 8,3), 2 Pr (*m*-ArH); 7,34/*D* (*J* = 8,3), 2 Pr (*o*-ArH); 7,5–6,2/*Sb*, ~2 Pr (NH₂); 5,67/*Sb*, 4 Pr (CH=CH); 3,17/*Qd* (*J* = 6,2), 4 Pr (CH₂N); 2,44/*S*, 3 Pr (ArCH₃); 2,6–1,0/*Mbk*, 14 Pr (CH₂ + CH) δ (Hz).

C ₂₁ H ₃₁ NO ₃ S	Ber. C 66,90 Gef. „ 66,47	H 8,29 „ 8,35	N 3,71 „ 3,87	S 8,48% „ 8,54%
---	------------------------------	------------------	------------------	--------------------

Wurde die Äther-Methanol-Mutterlauge der Kristallisation von **16** eingedampft und der Rückstand in Benzol gelöst, so kristallisierte beim Stehenlassen noch 1,43 g (26%) **15** aus.

Alkalische Spaltung des Di-(cyclohex-3-en-yl-methyl)-ammonium-p-toluolsulfonats (16). 0,40 g des Salzes **16** wurde mit 10 ml 10-proz. NaOH auf 80° erhitzt, wobei die kristalline Substanz in Lösung ging und ein Öl sich abschied. Durch Extraktion mit Äther wurde nach dem Trocknen und Eindampfen der Ätherphase ein gelbliches Öl erhalten. Kugelrohrdestillation, Sdp. 70–80°/0,05 Torr, ergab *Di-(cyclohex-3-en-yl-methyl)-amin (17)*. – IR. (CHCl₃): 3290 *m*, 2990 *s*, 2549 *w*,

1760 *w*, 1705 *w*, 1669 *m*, 1462 *s*, 1445 *s*, 1379 *w*, 1348 *w*, 1146 *m*, 1132 *s*, 1089 *w*, 1070 *w*, 961 *w* cm⁻¹. – NMR. (CF₃COOH): 7,4–6,4/*Sb*, ~1 Pr (NH); 5,72/*S*, 4 Pr (CH=CH); 3,22/*Qd* (*J* = 6,2), 4 Pr (CH₂N); 2,7–1,0/*Mbk*, 14 Pr (CH₂+CH) δ (Hz).

C₁₄H₂₃N (205,34) Ber. C 81,89 H 11,29 N 6,82% Gef. C 81,29 H 11,49 N 6,90%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Chemistry & Ind. 1965, 376.
- [2] H. BABAD, W. FLEMON & J. B. WOOD, III, J. org. Chemistry 32, 2871 (1967).
- [3] W. KIRMSE, «Carbene Chemistry», Kap. 3, Academic Press Inc., New York 1964; Angew. Chem. 73, 161 (1961).
- [4] W. KIRMSE & G. WAECHTERHAEUSER, Tetrahedron 22, 63 (1966).
- [5] E. MITCH & A. S. DREIDING, Chimia 14, 424 (1960).
- [6] H. RIEMLINGER, Chem. Ber. 97, 339 (1964).
- [7] L. CAGLIOTI, «Alcuni aspetti della chimica della tosilhidrazina e dei suoi derivati», Ric. sci. 34 (I), 41 (1964).
- [8] L. FRIEDMAN & H. SCHECHTER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959); 82, 1002 (1960); 83, 3159 (1961); J. W. POWELL & M. C. WHITING, Tetrahedron 7, 305 (1959).
- [9] D. M. LEMAL, F. MENDER & G. W. CLARK, J. Amer. chem. Soc. 85, 2529 (1963); D. M. LEMAL & K. S. SHIM, Tetrahedron Letters 1964, 3231.
- [10] W. VON E. DOERING, E. T. FOSSEL & R. L. KAYE, Tetrahedron 21, 25 (1965).
- [11] W. KIRMSE & D. GRASSMANN, Chem. Ber. 99, 1746 (1966); W. KIRMSE, H. J. SCHLADETSCH & H. W. BUECKING, *ibid.* 99, 2579 (1966).
- [12] W. R. MOORE, H. R. WARD & R. F. MERRITT, J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 (1961); H. C. BROWN & H. M. BELL, *ibid.* 85, 2324 (1963); S. WINSTEIN, A. H. LEWIN & K. C. PANDE, *ibid.* 85, 2324 (1963); wir danken Prof. W. R. MOORE für Kopien der Trisequan-Spektren.
- [13] G. O. SCHENCK, H. J. KUHN & O.-A. NEUMUELLER, Tetrahedron Letters 1967, 12.
- [14] G. L. CLOSS, L. E. CLOSS & W. A. BOELL, J. Amer. chem. Soc. 85, 3796 (1963).
- [15] H. MUSSO & K. NAUMANN, Angew. Chem. 78, 116 (1966); wir danken den Autoren für eine Vergleichsprobe.
- [16] W. KIRMSE, W. VON E. DOERING, Tetrahedron 11, 266, 272 (1960).
- [17] M. SCHWARZ, A. BESOLD & E. R. NELSON, J. org. Chemistry 30, 2425 (1965).
- [18] H. P. RUESCH, E. LANGJAHR, unveröffentlichte Resultate.
- [19] W. R. BAMFORD & T. S. STEVENS, J. chem. Soc. 1952, 4735.
- [20] C. G. OVERBERGER & A. E. BORCHERT, J. Amer. chem. Soc. 82, 1007 (1960).
- [21] A. J. BIRCH, J. chem. Soc. 1947, 1642.
- [22] W. R. ROTH, Liebigs Ann. Chem. 671, 21 (1964). – H. E. SIMMONS, E. P. BLANCHARD & R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 86, 1354 (1964).
- [23] L. FRIEDMAN & R. LITTLE, Org. Synth. 40, 93 (1960); K. FREUDENBERG & F. BLUEMMEL, Liebigs Ann. Chem. 440, 51 (1924); kommerziell erhältlich von FLUKA AG.
- [24] C. F. WILCOX JR. & S. S. CHIBBER, J. org. Chemistry 27, 2332 (1962).
- [25] A. I. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», Longmans, Green & Co., London 1948, S. 934.