

Die Darstellung monomerer 2-Methylen-benzocycloalkenone-(1)

VON MANFRED MÜHLSTÄDT UND HEINZ-JÜRGEN GENSCH*)

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Das Verfahren der Thermolyse von Piperidinomethyl-cycloalkanon-hydrochloriden ist auf entsprechende Derivate der Benzocycloalkenone-(1) übertragbar. Unter geeigneten Bedingungen sind die stickstofffreien Thermolyseprodukte, die bisher nur in di- bzw. polymerer Form bekannten 2-Methylen-benzocycloalkenone-(1), als Monomere zugänglich.

1-Methylen-cycloalkanone-(2) sind als 1,2-überbrückte Vinylketo-Verbindungen aufzufassen¹⁾, ihre Reaktivität ist, dem Ergebnis polarographischer und spektroskopischer Untersuchungen nach, von der Ringgröße abhängig. Bisher konnten sämtliche Glieder der ringhomologen Reihe C₅—C₁₀ sowie die Verbindungen mit 12- und 16-Ring als Monomere dargestellt werden; die ausgeprägte Dimerisationsneigung des 1-Methylen-cyclohexanons-(2), dessen Verhalten zunächst als typisch für 1-Methylen-cycloalkanone angesehen wurde, bildet die Ausnahme. — α,β -Benzkondensierte exo-Methylen-cycloalkanone vom Typ des 2-Methylen-indanons-(1), 2-Methylen-tetralons-(1) und 2-Methylenbenzuberons-(1) wurden in der Literatur bisher nur als Di- bzw. Polymere beschrieben.

Dimeres 2-Methylen-indanon-(1) ist bisher nicht bekannt. Beim Versuch der Wasserabspaltung aus 2-Hydroxymethyl-indanon-(1) mittels verschieden konzentrierter Schwefelsäure erhielten H. RUPE und H. WIELAND²⁾ an Stelle des erhofften 2-Methylen-indanons-(1) neben einer wachsartig gelatinösen Substanz ein höherschmelzendes Pulver mit etwa dem zwölffachen Molekulargewicht des Monomeren. — Dimerisiertes 2-Methylen-tetralon-(1) isolierten M. MOUSSERON, R. JACQUIER und H. CHRISTOL³⁾ beim Versuch der Umsetzung von 2-Dimethylaminomethyl-tetralon-(1) mit Butadien. Die gleiche Verbindung entstand u. a.

*) Teilweise aus der Diplomarbeit H.-J. GENSCH, Math.-nat. Fakultät der Karl-Marx-Universität Leipzig, 1962.

¹⁾ M. MÜHLSTÄDT, L. ZACH u. H. BEOWAR-REINHARDT, J. prakt. Chem. **29**, 158 (1965).

²⁾ H. RUPE u. H. WIELAND, Helv. chim. Acta **9**, 1001 (1926).

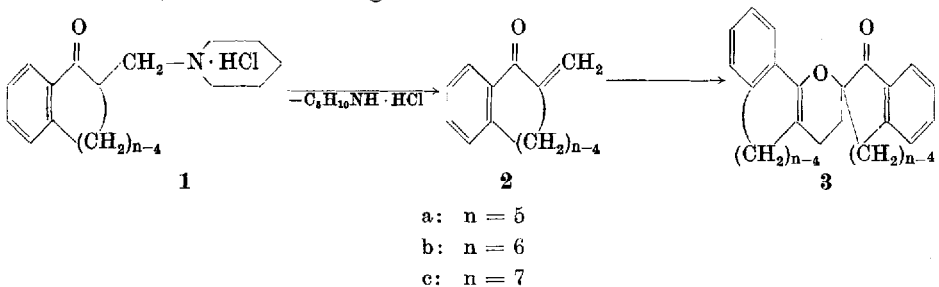
³⁾ M. MOUSSERON, R. JACQUIER u. H. CHRISTOL, Bull. Soc. chim. France **24**, 346 (1957).

bei der alkalischen Kondensation von Tetralon-(1) mit Formaldehyd; sie wurde zunächst als das Monomere angesehen⁴). Auch bei C-Alkylierungs-Versuchen von Tetralon-(1) mit 2-Dimethylaminomethyl-tetralon-(1) kann das Dimere in reichlicher Menge isoliert werden. Dimeres 2-Methylen-benzsuberon-(1) entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des 2-Dimethylaminomethyl-benzsuberons-(1) und wurde auch nach Erwärmen der entsprechenden Piperidino-Verbindung isoliert.⁵)

Eigene Versuche zur Hochvakuumthermolyse von 2-Piperidinomethyl-tetralon-(1) schienen die Nichtexistenz monomerer 2-Methylen-benzocycloalkenone-(1) zunächst ebenfalls zu bestätigen, da nur kristallines Dimeres, nicht aber (in die Vorlage übergehendes) leichter flüchtiges Monomeres isoliert werden konnte. Andererseits zeigten die Polarogramme der 2-Piperidinomethyl-benzocycloalkenone-(1)⁶) eindeutig auch die Reduktionsstufen der 2-Methylen-benzocycloalkenone-(1). Diese Verbindungen sollten deshalb unter geeigneten experimentellen Voraussetzungen auch präparativ zugänglich sein.

Tatsächlich läßt sich das übliche Verfahren¹) der Hochvakuum-Thermolyse der Hydrochloride entsprechender MANNICH-Basen zur Darstellung monomerer 2-Methylen-benzocycloalkenone-(1) heranziehen, falls man dafür sorgt, daß über einen möglichst kurzen, außen beheizten Destillationsaufsatz das Thermolyseprodukt nach Freisetzung sofort in die tiefgekühlte Vorlage gelangt.

Man erhält auf diese Weise aus den 2-Piperidinomethyl-benzocycloalkenonen-(1) (1) jeweils die 2-Methylen-benzocycloalkenone-(1) (2) als niedrig schmelzende, farblose bis hellgelbe Substanzen.



Der Geruch dieser Vinylketone ist weniger stechend als der von niedermolekularen, nichtbenz kondensierten o-Methylenketonen und erinnert im Falle von 2a an Salicylsäuremethylester.

Über Trockeneis sind die Monomeren (2) längere Zeit haltbar. Bei Zimmertemperatur tritt Polymerisation, zunächst zu gelatinösen Produkten,

⁴) J. KENNER, W. H. RITCHIE u. F. S. STATHAM, J. chem. Soc. [London] 1937, 1169; vgl. auch J. DECOMBRE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1991 (1948).

⁵) D. S. TARBELL, H. F. WILSON u. E. OTT, J. Amer. chem. Soc. 74, 6263 (1952).

⁶) M. MÜHLSTÄDT u. R. HERZSCHUH, J. prakt. Chem. 28, 216 (1965).

dann zu festen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Substanzen ein. Die nochmalige Destillation der Monomeren gelang nicht, doch ergaben die Mikroanalysen der Substanzen auch ohne nachträgliche Reinigung stimmende Werte. Aus dem bei einem Destillationsversuch von 2-Methylen-indanon-(1) (**2a**) erhaltenen festen Harz konnte durch Ätherextraktion wenig Dimeres (**3a**) isoliert werden.

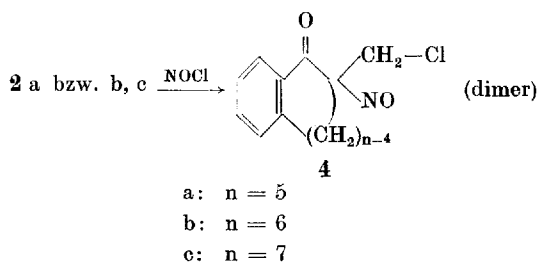
Neben 2-Methylen-indanon-(1) (**2a**), 2-Methylen-tetralon-(1) (**2b**) und 2-Methylen-benzuberone-(1) (**2c**) konnten aus den Thermolyserückständen die Dimeren **3b** und **3c** in Form gut kristallisierender Verbindungen isoliert werden. Das Verhältnis der Ausbeute von Monomeren (**2**) und Dimeren (**3**) ist bei den Ringhomologen deutlich abgestuft; der Monomerenanteil ist im Falle des 2-Methylen-indanons-(1) (**2a**) am höchsten (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1
Ausbeuten und Schmp. von monomeren und dimeren
2-Methylen-benzocycloalkenonen-(1)

| Verbindung | Ausbeute | Schmp. | Verbindung | Ausbeute | Schmp. |
|--|----------|----------|-----------------------|----------|--|
| 2-Methylen-indanon-(1) (2a) | 86% | 22–24 °C | Dimeres (3a) | — | 133–134 °C |
| 2-Methylen-tetralon-(1) (2b) | 52% | 43–44 °C | Dimeres (3b) | 31% | 106–107 °C [Lit. ³] ⁴): 106–107 °C] |
| 2-Methylen-benzuberone-(1) (2c) | 17,1% | 40–44 °C | Dimeres (3c) | 53,5% | 127–128 °C [Lit. ⁵): 127–128 °C] |

Das Vorliegen der 2-Methylen-benzocycloalkenone-(1) (**2**) in monomerer Form konnte durch Bestimmung des Molekulargewichts gesichert werden.

Die chemische Charakterisierung der Vinylketoanordnung in **2a–2c** gelang durch Addition von Nitrosylchlorid, wie schon am Beispiel einfacher 1-Methylen-cycloalkanone-(2) von uns gezeigt worden war¹). Die Nitroschloride **4** fielen hierbei, mit Ausnahme von **4b**, als farblose Kristallpulver an.



2,4-Dinitrophenylhydrazone ($H_3PO_4/\text{Äthanol}$) konnten nicht erhalten werden. Die Umsetzung mit Semicarbazid-Acetat führte zu entsprechenden Derivaten der Dimeren [oder der hydratisierten Dimeren (?); vgl. Tab. 4]. — Im Falle von **2a** wurde die exo-C=C-Doppelbindung auch durch Ozonolyse nachgewiesen [24% d. Th. CH_2O als Dimedon-Derivat; zur Methode vgl. 7)].

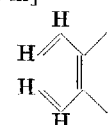
Die spektroskopischen Befunde für das Vorliegen der Vinyl-Keto-Struktur in den monomeren Verbindungen **2** sind eindeutig. Im UV-Spektrum bewirkt die zusätzliche Doppelbindung eine bathochrome Verschiebung der Absorption der Benzocycloalkanone-(1) (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2
UV-Absorptionsmaxima von Benzocycloalkanonen-(1)
und 2-Methylen-benzocycloalkanonen-(1) in Äthanol
[λ in nm]

| Verbindung | Maxima | Verbindung | Maxima |
|-----------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|
| Indanon-(1) | 245 (lg $\epsilon = 4,07$) | 2a | 262 (lg $\epsilon = 4,22$) |
| | 287 (lg $\epsilon = 3,42$) | | 302 (lg $\epsilon = 3,53$) |
| | 293 (lg $\epsilon = 3,42$) | | |
| Tetralon-(1) | 249 (lg $\epsilon = 4,13$) | 2b | 267 (lg $\epsilon = 4,13$) |
| | 294 (lg $\epsilon = 3,35$) | | 302 (lg $\epsilon = 3,68$) |
| Benzsuberon-(1) | 248 (lg $\epsilon = 3,95$) | 2c | 255 (lg $\epsilon = 3,98$) |
| | 287 (lg $\epsilon = 3,20$) | | |

Die exo-Lage der Doppelbindung geht aus den Signalen zweier Methylen-Protonen im NMR-Spektrum hervor, wie sie im Bereich olefinischer Protonen auch für einfache exo-Methylen-cycloalkanone gefunden wurden¹⁾ (Tab. 3). Auf einen evtl. zu erwartenden Dimerenanteil gab das NMR-Spektrum keinen Hinweis.

Tabelle 3
Protonenresonanz-Signale^{a)} der 2-Methylen-benzocycloalkanone-(1) (**2**)
[Bezug: TMS]

| Zuordnung | Chemische Verschiebungen τ [ppm] | | | |
|--|---------------------------------------|-----------------|------|--|
| | —CH_2 | >=CH_2 | |  |
| 2-Methylen-indanon-(1) (2a) | 6,42 | 4,44 | 3,74 | 2,53 |
| 2-Methylen-tetralon-(1) (2b) | 7,22 | 4,69 | 3,90 | 2,71 |
| 2-Methylen-benzsuberon-(1) (2c) | 7,32—7,88 | 4,68 | 3,91 | 2,70 |

a) Aufnahmegerät: Trüb-Teuber-Kerninduktionsspektrometer; 25 MHz.

¹⁾ M. MÜHLSTÄDT, Chem. Ber. **93**, 2638 (1960).

Beschreibung der Versuche

Schmp. wurden mit dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt (korr. Werte); alle Molekulargewichte kryoskopisch in Benzol.

2-Methylen-indanon-(1) (**2a**): 40 g trockenes 2-Piperidinomethyl-indanon-(1)-hydrochlorid⁸⁾ werden in einen 250-cm³-Pyrolysekolben (NS 29) gebracht. Ein von außen beheizbarer, mit Asbestschnur umwickelter Destillieraufsatz mit Mikroluftkühler wird aufgesetzt und ein Zweihalskolben direkt an den nach unten gebogenen Luftkühler gebracht. Am zweiten Hals des Vorlagekolbens schließt man eine Quecksilberdampfstrahlpumpe an. Die auf 10⁻³ Torr evakuierte Thermolyseapparatur bringt man mit dem Pyrolysekolben in ein auf 120 °C vorgeheiztes Metallbad; vorher wurde der Destillieraufsatz auf etwa 70 °C aufgeheizt. Bei allmählicher Steigerung der Metallbadtemperatur auf 230 °C geht zwischen 75 und 115 °C eine nahezu farblose Flüssigkeit über, die in der mit Trockeneis gekühlten Vorlage erstarrt (ein Teil der der Thermolyse unterworfenen Substanz sublimierte bis in den Kühler). Schmp. 22–24 °C; Ausbeute 19 g (86% d. Th.).

$C_{10}H_{18}O$ (144,2) ber.: C 82,98; H 5,57;
gef.: C 82,94; H 6,39; Mol-Gew. 145,0.

2-Methylen-tetralon-(1) (**2b**): Analog der Vorschrift für **2a** kann **2b** aus 2-Piperidinomethyl-tetralon-(1)-hydrochlorid (**1b**)⁹⁾ gewonnen werden. Es geht als gelbliches Öl über und erstarrt in der Vorlage. Destillationstemperatur 75–155 °C bei einer Badtemperatur bis 230 °C. Schmp. 43–44 °C; Ausbeute 11,8 g (52% d. Th.).

$C_{11}H_{10}O$ (158,2) ber.: C 83,53; H 6,37;
gef.: C 83,62; H 6,99; Mol-Gew. 165,0.

2-Methylen-benzuberone-(1) (**2c**): Aus dem MANNICH-Basenhydrochlorid **1c**⁵⁾ wird nach der für **2a** beschriebenen Verfahrensweise **2c** dargestellt. Die Temperatur am Thermometer des Destillationsaufsatzes stieg von 95 °C auf 140 °C. Schmp. 40–44 °C; Ausbeute 4 g (17% d. Th.).

$C_{12}H_{12}O$ (172,2) ber.: C 83,68; H 7,02;
gef.: C 83,62; H 7,25; Mol-Gew. 182,0.

2-Methylen-indanon-(1)-nitrosochlorid (**4a**): 3,0 g **2a**, 5 cm³ Amylnitrit und 7,5 cm³ Eisessig werden in einer Kältemischung gekühlt. Allmählich wird unter kräftigem Rühren eine ebenfalls gut gekühlte Mischung von 2,5 cm³ konzentrierter Salzsäure und 2,5 cm³ Eisessig zugegeben. Die grünliche Lösung färbt sich zunächst blau. Sobald sie die ursprüngliche Farbe angenommen hat, gibt man weitere Säure hinzu. Das (dimere) Nitrosochlorid **4a** scheidet sich als farbloses, kristallines Pulver ab. Zur Reinigung wird es mehrmals in Chloroform gelöst und mit Methanol wieder ausgefällt. Schmp. 122 °C (Zers.); Ausbeute 1 g (20% d. Th.).

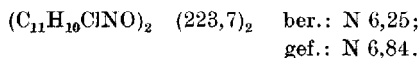
$(C_{10}H_8ClNO)_2$ (209,6)₂ ber.: N 6,68;
gef.: N 6,48.

2-Methylen-tetralon-(1)-nitrosochlorid (**4b**): 3,5 g **2b** werden wie für die Darstellung von **4a** beschrieben behandelt. Beim Zugeben der Säure erfolgt Braunfärbung, die auch bei längerem Stehen nicht verschwindet. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelbbraunes

⁸⁾ K. HOFMANN u. H. SCHELLENBERG, *Helv. chim. Acta* **27**, 1784 (1944).

⁹⁾ C. MANNICH, E. BORKOWSKY u. WAN HO LIN, *Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.* **275**, 54 (1937).

Pulver ab (1 g), das sich jedoch nicht umkristallisieren läßt und sich beim Lösen in Chloroform zersetzt (Schäumen unter Braunfärbung). Die angegebenen Daten beziehen sich deshalb auf das Rohprodukt: Schmp. 90 °C (Zers.).



2-Methylen-benzuberone-(1)-nitrosochlorid (4c): Analog 4a konnte aus 3,5 g 2c das Nitrosochlorid 4c als weißes, feinkristallines Produkt dargestellt werden. Schmp. 115 bis 117 °C (Zers.); Ausbeute 1,5 g (31% d. Th.).

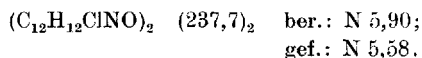


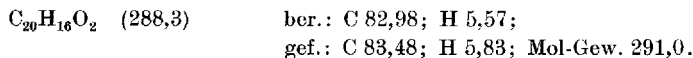
Tabelle 4

Semicarbazone, dargestellt aus 2-Methylen-benzocycloalkenonen-(1) (2)

| Semicarbazone aus | Schmp. ^{a)} (Zers.) | N gef. | N ber. (Summenformel; Molgewicht) | | |
|-------------------|---------------------------------|-----------|--|--|--|
| | | | für Derivat des Monomeren | für Derivat des Dimeren | für Derivat des Dimerenhydrats |
| 2a | 192—196 °C | 11,73 | 20,89 (C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O; 201,2) | 12,16 (C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₂ ; 345,4) | 11,57 (C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₃ ; 363,4) |
| 2b | 200—202 °C | 11,27 | 19,53 (C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O; 215,2) | 11,25 (C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O ₂ ; 373,5) | 10,73 (C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₃ ; 391,5) |
| 2c | 209—210 °C | 9,68 | 18,33 (C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O; 229,3) | 10,46 (C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₂ ; 401,5) | 10,02 (C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O ₃ ; 419,5) |

^{a)} Die Semicarbazone sind feinkristalline Stoffe, die sich nur schwer aus Methanol umkristallisieren lassen.

Dimeres 2-Methylen-indanon-(1) (3a): Bei dem erfolglosen Versuch, 2a im Hochvakuum zu destillieren, erhält man eine gelbe, harzartige feste Masse, aus deren Ätherextrakt nach der üblichen Aufarbeitung wenig säulenförmige Kristalle erhalten werden. Schmp. 133—134 °C.



Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1966.