

1-METHYLENCYCLOALKANONE-(2) ALS HETERODIENE

M. Mühlstädt und G. Müller

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-
Universität Leipzig

(Received 22 August 1966)

Bisherige Umsetzungen der 1-Methylencycloalkanone-(2) beruhten auf der Reaktionsfähigkeit der semicyclischen C=C-Doppelbindung in 1,3-dipolaren Additionen (so bei der Reaktion mit Diazomethan (1) und Benzonitriloxid (2)) sowie in der Diels-Alder-Reaktion als philodiener Partner (3,4,5). Bei der letztgenannten Reaktion wurden anstelle der für "unbeständig" gehaltenen 1-Methylencycloalkanone-(2) die entsprechenden Mannich-Basen eingesetzt.

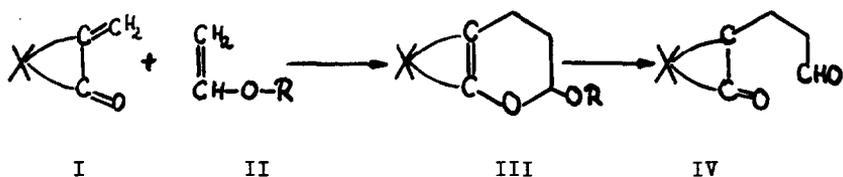
Außer Dimerisationsreaktionen der 1-Methylencycloalkanone-(2) (6,7,8,9) wurden bis zu Beginn unserer Arbeiten keine Reaktionen beschrieben, in denen sie mit Erfolg als Diene bei Diels-Alder-Reaktionen reagierten. So gelang es K. Alder und A. Grell (10) nicht, die Umsetzung von Methylencampher mit Vinylalkyläthern zu entsprechenden Dihydropyranderivaten zu verwirklichen.

Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität der 1-Methylencycloalkanone-(2) (11,12,13) prüften wir deshalb deren Eignung als Heterodiene in der Diels-

Alder-Reaktion.

Durch Abänderung der Reaktionsbedingungen, die sich für Umsetzungen aliphatischer α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Vinyläthern als günstig erwiesen hatten (14), gelang es uns, 1-Methylencycloalkanone-(2) erfolgreich mit elektronenreichen Philodienen umzusetzen.

Beim Erhitzen von 1-Methylencycloalkanonen-(2) (I) mit überschüssigem Vinyläther (II) und 0,1 % Hydrochinon in Benzol im Autoklaven auf 235° für 30 - 60 Minuten erhielten wir 2-substituierte 5,6-Polymethylen-3,4-dihydro-2H-pyrane (III) gemäß folgendem Reaktionsschema:

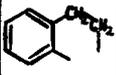


Nach destillativer Aufarbeitung erfolgte eine weitere Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Elutionsmittel: Petroläther 30 - 50°). Da sich die Verbindungen IIIf und IIIg (vgl. Tab. 1) bei der Destillation teilweise zersetzen, wurden sie chromatographisch gereinigt. Die erhaltenen Dihydropyrane (III) sind in Tabelle 1 aufgeführt.*

* Das von 1-Methylencyclohexanon-(2) abgeleitete Dihydropyran-derivat (III, X = $-(\text{CH}_2)_4-$, R = C_2H_5) wurde inzwischen durch Umsetzung von 1-Dimethylaminomethylcyclohexanon-(2) mit Vinyläthyläther von J. Brugidou und H. Christol erhalten (5).

Tabelle 1

Dienaddukte aus 1-Methylencycloalkanonen-(2)
und Vinyläthern

| III | X | R | Aus- beute ** | Kp. | n_D^{20} | Fp. der Bis- p-nitro- phenyl- hydrazone |
|-----|---|---|---------------------|------------------|------------|--|
| a | $-(CH_2)_3-$ | $-CH_2-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ | 17% | 43-45° 0,25mm | 1,4648 | 156-157° (Alkohol) |
| b | $-(CH_2)_5-$ | $-CH_2-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ | 55% | 68-69° 0,12mm | 1,4679 | 170-171° (Alkohol) |
| c | $-(CH_2)_5-$ | $-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ | 50% | 73-75° 0,15mm | 1,4768 | 170-171° (Alkohol) |
| d | $-(CH_2)_5-$ |  | 12% | Fp. 49-50° | - | 170-171° (Alkohol) |
| e | $-(CH_2)_6-$ | $-CH_2-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ | 63% | 72-74° 0,12mm | 1,4746 | 143-144° (Alkohol) |
| f | $-(CH_2)_{10}-$ | $-CH_2-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ | 57% | Zers. | 1,4914 | 202-203° (Essigester/ Methanol) |
| g |  | $-CH_2-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ | 41% | Zers. | 1,5380 | 220-221° (Aceton/ Methanol) |

** bezogen auf eingesetzte 1-Methylencycloalkanone-(2)

Als Strukturbeleg für III wurden die IR-Spektren herangezogen. Die für diese substituierten Dihydropyransysteme charakteristischen Banden liegen bei $1030 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C-O-C), 1250 cm^{-1} (=C-O-C) und $1665 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). Des weiteren konnten die Strukturen von III durch saure Hydrolyse zu den entsprechenden α -Ketoaldehyden (IV), Darstellung deren Bis-p-nitrophenylhydrazone und Mikroanalysen gesichert werden.

Literaturverzeichnis

- (1) M. Mühlstädt, Z. Chem. 2, 336 (1962)
- (2) M. Mühlstädt und G. Müller, unveröffentlicht
- (3) R. Jacquier, M. Mousseron und S. Boyer, Bull. Soc. chim. France 22, 1653 (1956)
- (4) M. Mousseron, R. Jacquier und H. Christol, Bull. Soc. chim. France 24, 346 (1957)
- (5) J. Brugidou und H. Christol, Bull. Soc. chim. France 1966, 1693
- (6) E. W. Warnoff und W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 75, 496 (1953)
- (7) W. Treibs und M. Mühlstädt, Chem. Ber. 87, 407 (1954)
- (8) R. E. Klinck, P. de Mayo und J. B. Stothers, Chem. and Ind. 1961, 471
- (9) H. J. Roth, G. Dvorak und Ch. Schwenke, Arch. Pharmaz. 298, 326 (1965)
- (10) K. Alder und A. Grell, Chem. Ber. 89, 2198 (1956)
- (11) M. Mühlstädt, L. Zach und Helga Becwar-Reinhardt, J. prakt. Chem. 29, 158 (1965)
- (12) M. Mühlstädt und R. Herzsuh, J. prakt. Chem. 28, 216 (1965)
- (13) M. Mühlstädt und H.-J. Gensrich, J. prakt. Chem. 1966, im Druck
- (14) C. W. Smith, D. G. Norton und S. A. Ballard, J. Amer. chem. Soc. 73, 5267 (1951)