

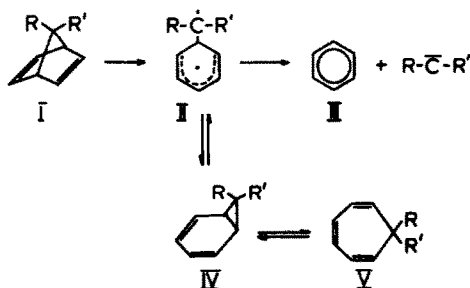
THERMISCHE SPALTUNG VON 7.7-DIMETHOXY-CYCLOHEPTATRIEN

Reinhard W. Hoffmann ⁺) und Joachim Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 24 July 1967)

Bei der Thermolyse des 7.7-Dimethoxy-norbornadien-Derivats Ia wird die Brücke als Dimethoxycarben freigesetzt, während der Molekülrumpf als Benzol-Derivat anfällt (1,2,3). Der Reaktionsablauf wird zweistufig mit II als Zwischenstufe formuliert (2,4). Diese Zwischenstufe entspricht der, die bei der thermischen Umlagerung von Norbornadien in Cycloheptatrien diskutiert wird (5). Somit scheint II nur dann ein Carben abzuspalten, wenn dieses durch geeignete Substituenten R ausreichend stabilisiert ist, andernfalls schließt II den



- a) R = R' = OCH₃, außerdem 1.2.3.4-tetrachlor-5-phenyl-substituiert
- b) R = H, R' = OAlk.
- c) R = H, R' = C₆H₅
- d) R = R' = CH₃, außerdem 3-methyl-substituiert
- e) R = R' = OCH₃

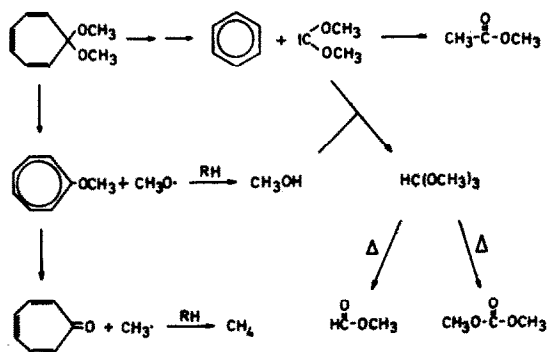
Ring zum Norcaradien IV, das sofort zum Cycloheptatrien V isomerisiert (6). Dies trifft für Ib und Ic zu, die sich beim Erhitzen auf 170° in Vb bzw. Vc

⁺) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt

umlagern (7). Umgekehrt ist die Zwischenstufe II auch von V aus zugänglich, denn beim Erhitzen auf 300° erleidet Vd eine Skelettumlagerung, die durch die reversible Bildung von II aus V gedeutet wird (8).

Damit sind die Reaktionen $I \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow V$ und $V \rightleftharpoons IV \rightleftharpoons II$ gut gesichert; fraglich bleibt, wie weit aber II tatsächlich eine Zwischenstufe der Spaltung von I in III und ein Carben ist. Das vorgelegte Schema verlangt (7) nun, daß aus V erzeugtes II, falls es geeignete Substituenten trägt, ebenfalls in einen Aromaten und ein Carben spalten sollte. Erste Anzeichen dafür fanden sich in der Pyrolyse von 7-Dimethylamino-cycloheptatrien, die u.a. 5 % Benzol ergab (9).

Wir untersuchten deshalb die thermische Spaltung von 7,7-Dimethoxy-cycloheptatrien (Ve) (10), das, wie die Diels-Alder Addition an Acetylendicarbon-ester zeigt (10), mit IVe im Gleichgewicht steht. Beim Erhitzen von Ve in Substanz auf 350° resultierte 22 % Benzol; als Folgeprodukt (3) des erwarteten Dimethoxycarbens fand man Methylacetat. Neben der Spaltung von Ve in Benzol



und ein Carben tritt anscheinend eine Homolyse von Ve zu einem Methoxyl-Radikal und einem Methoxy-cycloheptatrienyl-Radikal ein, das sich unter Verlust eines Methyl-Radikals zum Tropon stabilisieren kann. Diese Radikale liefern dann durch Wasserstoffabstraktion, z.B. aus Ve, Methanol und Methan. Führt man die Reaktion in Gegenwart eines guten Wasserstoff-Donators aus, z.B. durch Pyrolyse von Ve in Paraffinöl, so bleibt mehr Ve für die interessierende Spaltungsreaktion zur Verfügung. Entsprechend beobachtete man nicht nur eine

Produkte (% d.Th) der Pyrolyse von 7.7-Dimethoxy-cycloheptatrien bei 350°

Beding- ungen	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	HCOOCH ₃	CH ₃ COOCH ₃	(CH ₃ O) ₂ CO	HC(OCH ₃) ₃	Bemer- kungen
a	22 ^e	29 ^e	0.7 ^d	2 ^e	f
b	39 ^d	53 ^d	3 ^e	5 ^d	
c	32 ^d	16 ^d	1 ^d	4 ^d	+ ^d	5 ^e	
c	54 ^d	38 ^d	2 ^d	7 ^d	+ ^d	6 ^d	g

a) 30 Min in Substanz erhitzt; b) 30 Min in Paraffinöl erhitzt, sehr langsam abgekühlt; c) 20 Min in Paraffinöl erhitzt, rasch abgekühlt; d) durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeit wahrscheinlich gemacht; e) gaschromatographisch abgetrennt und durch Vergleich der IR-Spektren identifiziert; f) zusätzlich 2 % Toluol^e, sowie Methan^d und α,α -Dimethoxytoluol^d nachgewiesen; g) Zusätzliche Anwesenheit geringer Mengen an Dimethyloxalat^d, Dimethoxyessigsäuremethylester^d und α,α -Dimethoxypropionsäuremethylester^d.

Steigerung der Methanol-Ausbeute von 29 auf 53 %, sondern auch die Benzol-Ausbeute ließ sich auf maximal 54 % erhöhen. Das freigesetzte Dimethoxycarben kann mit Methanol zum Orthoameisensäuretrimethylester kombinieren. Da dieser, wie ein Kontrollversuch zeigte, unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, ließ er sich nur bei kurzer Pyrolyse-Dauer neben seinen Zersetzungsprodukten, Methylformiat und Dimethylcarbonat, nachweisen.

Die Thermolyse von 7.7-Dimethoxy-cycloheptatrien lieferte also in beträchtlichem Ausmaß Benzol. Die Bildung von Dimethoxycarben als weiteres Spaltprodukt ließ sich indirekt aus den Folgeprodukten (11) ableiten. Wenn nun die Pyrolyse von Ve über IIe zu III verläuft, wird es wahrscheinlich, daß die Thermolyse von I zu III ebenfalls über II verläuft. Die Alternative (7), nämlich Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen I und V, aus dem heraus eine Komponente unter Umgehung von II zu III spaltet, ist jedoch dadurch nicht ausgeschlossen.

Die thermische Spaltung von Ve verläuft wesentlich leichter als die analoge Spaltung von Tropon in Benzol und Kohlenmonoxyd (13), aber nicht so leicht, wie die eines x,y-Dicyan-7.7-dimethoxy-cycloheptatriens zu Phthalodinitril (14). Darum versuchen wir gegenwärtig durch gezielten Einbau von Substituenten die Reaktionsfolge V → IV → II → III zu erleichtern.

Wir danken Frl. G.Guhn für die geschickte Mitarbeit. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung und Herrn Doz.Dr.W.R.Roth, Köln, für anregende Diskussionen.

L i t e r a t u r

- (1) R.W.Hoffmann und H.Häuser, Tetrahedron 21, 891 (1965).
- (2) D.M.Lemal, E.P.Gosselink und S.D.McGregor, J.Amer.Chem.Soc. 88, 582 (1966).
- (3) R.W.Hoffmann und C.Wünsche, Chem.Ber. 100, 943 (1967).
- (4) R.W.Hoffmann und H.Häuser, Tetrahedron Letters 1964, 197.
- (5) W.C.Herndon und L.Lowry, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1922 (1964); W.G.Woods, J.Org.Chem. 23, 110 (1958).
- (6) Übersicht bei G.Maier, Angew.Chem. 79, 446; Internat.Edit. 6, 402 (1967).
- (7) R.K.Lustgarten und H.G.Richey, Tetrahedron Letters 1966, 4655.
- (8) J.A.Berson und M.R.Willcott, III, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2494 (1966).
- (9) A.P.Ter Borg, E.Razenberg und H.Kloosterziel, Rec.Trav.Chim. 85, 774 (1966).
- (10) T.J.Pratt, PhD Thesis, University of Washington, 1964.
- (11) Die Bildung von Spuren Dimethyloxalat, Dimethoxyessigsäuremethylester und α.α-Dimethoxypropionsäuremethylester weisen auf eine Dimerisierung von Dimethoxycarben zu Tetramethoxy-äthylen hin (1,12).
- (12) R.W.Hoffmann, J.Schneider und H.Häuser, Chem.Ber. 99, 1892 (1966).
- (13) T.Mukai, T.Nakazawa und T.Shishido, Tetrahedron Letters 1967, 2465.
- (14) D.M.Lemal, persönliche Mitteilung.