

ÜBER DIE BASENKATALYSIERTE ISOMERISIERUNG
VON 1.6-HEPTADIIN ZU TOLUOL

Henning Hopf

Institut für Organische Chemie der Universität

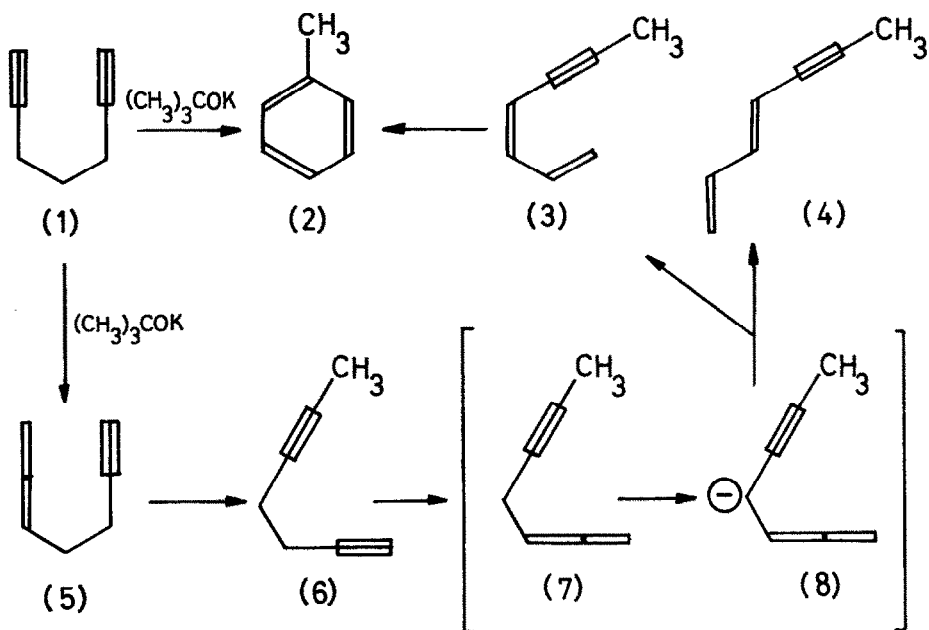
75 Karlsruhe

(Received in Germany 29 January 1970; received in UK for publication 17 February 1970)

Beim Erhitzen von 1.6-Heptadiin (1) in einer gesättigten Lösung von Kalium-tert-butylat in tert-Butanol entsteht nach Sondheimer und Ben-Efraim¹⁾ ein Kohlenwasserstoffgemisch, das hauptsächlich aus Toluol (2) und trans-1.3-Heptadien-5-in (4) im Verhältnis 1 : 1 besteht.

In dieser Mitteilung werden die Zwischenstufen (3), (5) und (6) (Schema 1) bei dieser Umwandlung nachgewiesen und der im Formelschema dargestellte Ablauf vorgeschlagen. Der Übergang (1) → (2) + (4) erfolgt nur glatt mit frisch sublimiertem Kalium-tert-butylat. Mit einem gealterten Präparat (Fa. Merck, Darmstadt) geringerer Aktivität erhält man bei 80° aus (1) in 6 Stdn. ein Gemisch aus (1), (5) und (6) (Verhältnis 1 : 1 : 1), das gaschromatographisch (Carbowax, 80°) getrennt wurde. Die spektralen Daten von (1) und (6)²⁾ stimmten mit denjenigen von authentischen Proben überein. Das Allen (5) zeigt im IR (CCl₄) Banden bei 3308 und 2110 cm⁻¹ (-C≡CH) und bei 1950 und 836 cm⁻¹ (-CH=C=CH₂), im NMR Signale (δ, ppm) bei 5.40 (1H, M), 4.93 (2H, M), 2.37 (4H, M) und 2.03 (1H, M) und im Massenspektrum Peaks bei m/e 92 (M), 65, 53 und 39⁺. Da Isomerisierungen vom Typ (1) → (6) im allgemeinen über Allene erfolgen^{3, 4)},

+) Die Elementaranalyse von (5) entsprach der berechneten Zusammensetzung



SCHEMA I

darf das Allen (5) als Vorstufe von (6) angesehen werden.

1,5-Heptadiin (6) ist seinerseits eine Zwischenstufe bei der Umwandlung von (1) in (2) bzw. (4). Behandelt man nämlich (6 Stdn., 80°) (6) mit Kalium-tert-butylat (Merck) / tert-Butanol, dann entsteht ein Gemisch, das aus 55 % (2), 45 % (4) sowie Spuren von (3) besteht⁵⁾. Bei 60° wird aus (6) in 7 Stdn. ein Kohlenwasserstoffgemisch folgender Zusammensetzung gebildet: 57 % (6) (Ausgangsmaterial), 16 % (2), 13 % (4) und 14 % (3). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Bildung des Toluols (2) über das cis-Isomere (3) erfolgt. Wie die Isomerisierung von (3) zeigt, ist dieses auch tatsächlich der Fall: (3) wird beim Erhitzen (80° , 6 Stdn.) mit Kalium-tert-butylat (sowohl mit der frisch

sublimierten als auch mit der kommerziellen Base) in tert-Butanol quantitativ in Toluol umgelagert. Das trans-Isomere (4) wird hierbei laut GC-Analyse nicht gebildet. Wie schon Sondheimer und Ben-Efraim zeigen konnten, ist (4) unter den gleichen Reaktionsbedingungen stabil und somit keine Vorstufe des Toluols¹⁾.

Die Umlagerung von (6) zu (3) bzw. (4) könnte über das Allen (7) und das entsprechende Carbanion (8) verlaufen. Die Isolierung einer Zwischenstufe gelang in diesem Fall jedoch nicht.

Die Darstellung von Toluol aus cis-1,3-Heptadien-5-in (3) ist auch auf thermischem Wege möglich (Pyrolyse von gasförmigem (3) bei $274 \pm 1^\circ$), jedoch wird diese Cyclisierung von einer cis \rightleftharpoons trans-Isomerisierung begleitet ((3) \rightleftharpoons (4))⁶⁾.

Literatur:

- 1) D.A. Ben-Efraim und F. Sondheimer, Tetrahedron, 25, 2837 (1969)
- 2) (6) wurde durch Methylierung von Hexadien-1,5 dargestellt, vgl. R.A. Raphael und F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 89, 120 (1950)
- 3) T.F. Rutledge, "Acetylenes and Allenes", Reinhold Book Corp., New York, N.Y., 1969, S. 44
- 4) F. Sondheimer, D.A. Ben-Efraim und Y. Gaoni, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1675 (1961)
- 5) Die zu Vergleichszwecken benötigten cis- und trans- Isomeren (3) und (4) wurden durch Methylierung von cis- und trans-1,3-Hexadien-5-in dargestellt¹⁾
- 6) H. Hopf, unveröffentlicht. Vgl.: H. Hopf und H. Musso, Angew. Chem., 81, 704 (1969) (Angew. Chem. internat. Edit., 8, 680 (1969))