

ZUR THERMOLYSE UNGESÄTTIGTER ALKOHOLE: EINE NEUARTIGE,  
INTRAMOLEKULARE DISPROPORTIONIERUNG VON OLEFINISCHEN BENZYL-ALKOHOLEN

Alfred Viola\* und Stephen A. Madison

Department of Chemistry, Northeastern University, Boston, Mass. 02115, USA

(Received in Germany 14 October 1977; received in UK for publication 28 October 1977)

Die Thermolyse der in Tabelle 1 aufgeführten olefinischen Benzylalkohole  $\text{Ph-CHOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$  (mit  $n=0$  bis 4) zeigt einen bisher unbekanntem Reaktionsverlauf, in welchem zwei Wasserstoffatome simultan wandern müssen.

Tabelle 1 : Thermolyse von  $\text{Ph-CHOH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$  bei 440 - 450°C

Benzylalkohol	Umsatz (in %)	Produktzusammensetzung <sup>a)</sup> (in Mol-%)
	< 1	
	100 <sup>b)</sup>	
	30	
	50	
	12	
	20	
	n.a. <sup>c)</sup>	
	80	

a) Ohne niedrig-molekulare Anteile, die sich unter den experimentellen Bedingungen quantitativ nicht bestimmen ließen; b) Vgl. Ref. 5; c) Thermolisierungstemp. 470°C; Umsatz bei 440°C zu gering.

Alkohole 1 sowie 3 - 5 wurden durch Grignard-Reaktionen der entsprechenden Alkenylbromide mit Benzaldehyd bzw. im Falle von Alkohol 6 durch Reaktion mit Acetophenon hergestellt. Die Strukturen der

Alkohole wurden in allen Fällen spektroskopisch gesichert <sup>1</sup>. Die Thermolyseprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und sowohl durch ihre spektroskopischen Daten (Vergleich mit Literaturangaben) <sup>2</sup> als auch durch direkten Vergleich mit authentischem Material <sup>3</sup> charakterisiert. Die Thermolysen wurden in einem kürzlich beschriebenen Strömungssystem <sup>4</sup> zwischen 440° und 450°C unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Nur Alkohol 5-d wurde bei etwas höheren Temperaturen thermolysiert, da die Ausbeuten bei 450°C zu niedrig waren.

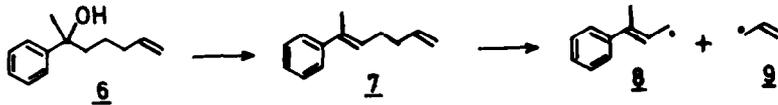
Alkohol 1 ist thermisch praktisch stabil; nur eine Spur Benzaldehyd wurde als Thermolyseprodukt beobachtet. Alkohol 2 bildet in einer Retro-en-Reaktion glatt Benzaldehyd, wie bereits seit längerem bekannt ist <sup>5</sup>. Vermutlich ist auch eine Retro-en-Fragmentierung für die Bildung von Acetophenon aus Alkohol 3 verantwortlich, obwohl der Benzyl-Wasserstoff weniger geeignet erscheint, am Übergangszustand der Retro-en-Reaktion teilzunehmen als der stärker polare Hydroxyl-Wasserstoff von 2.

Bei der Thermolyse von Alkohol 4 entstehen verhältnismäßig geringe Mengen Benzaldehyd, Acetophenon und Dehydratationsprodukt, 1-Phenyl-1,5-hexadien. Unerwarteterweise ist hier das Caprophenon Hauptprodukt, offensichtlich infolge intramolekularer Disproportionierung. In ähnlicher Weise entsteht das Heptanophenon aus Alkohol 5, wenn auch in verminderter Ausbeute.

Durch Deuteriumaustausch der Hydroxylprotonen <sup>6</sup> in 4 und 5 konnte die Bildung der beiden Phenone teilweise aufgeklärt werden. So lieferten die Thermolysen der deuterierten (4-d, 5-d) und nicht-deuterierten (4, 5) Alkohole stets die jeweils gleichen Produkte, Caprophenon bzw. Heptanophenon, mit dem Unterschied allerdings, daß der Umsatz der deuterierten Verbindungen deutlich gegenüber den nicht-deuterierten Verbindungen vermindert war. Dies ist im Einklang mit einem primären Isotopeneffekt, den man für die Teilnahme eines hydroxylischen Protons am reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt erwartet. Die chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der aus 4-d und 5-d erhaltenen Phenone stimmen mit jenen aus 4 bzw. 5 erhaltenen überein; während die Intensitäten der Methylgruppen in den entsprechenden Phenonen gleich groß sind, betragen die Intensitäten der Methylgruppensignale bei den Phenonen aus 4-d und 5-d nur 2/3 jener aus 4 bzw. 5 erhaltenen Phenone. Das Hydroxyl-Proton wandert also bei der Thermolyse von 4 bzw. 5 ausschließlich an das endständige C-Atom der Vinylgruppe.

Die Funktion des Benzyl-Wasserstoffs in 4 wurde durch die Thermolyse von 6, in welchem das Benzyl-Proton durch eine Methylgruppe ersetzt war, erhellt. Man erhielt dabei Acetophenon,  $\alpha$ -Methylstyrol, das

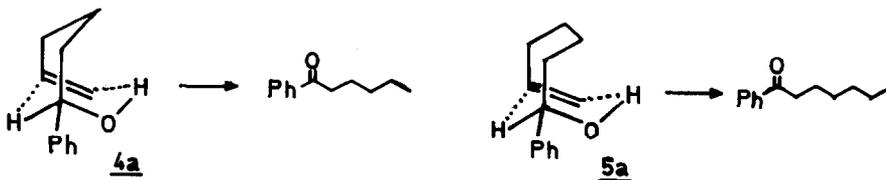
Dehydratationsprodukt, 2-Phenyl-1,6-heptadien, sowie 3-Methylinden, jedoch kein Skelett-Umlagerungsprodukt. Im Vergleich mit 4 und 5 ist der Umsatz von 6 wesentlich größer, was darauf zurückzuführen ist, daß in 6 eine C-C Spaltung am tertiären Benzyl-Kohlenstoff besonders leicht unter Acetophenonbildung stattfindet. Das 3-Methylinden entstammt wahrscheinlich dem Dehydratationsprodukt 7, welches unter den Thermolysebedingungen in das Allylradikal 9 und das besonders stabile Radikal 8 zerfällt; 8 liefert schließlich durch Ringschluß das Indenderivat. Diese Reaktionsfolge könnte auch der Grund dafür sein, daß das erwartete Dehydratationsprodukt 7 nicht aufgefunden werden konnte.



Offenbar sind also sowohl das Hydroxyl-Proton wie das Benzyl-Proton notwendig, damit die Disproportionierungsreaktion der Alkohole 4 und 5 zu den entsprechenden Phenonen eintreten kann. Bei der Reaktion spielen Skelettumlagerungen keine Rolle, vielmehr besteht sie in einer Wanderung des Hydroxyl-Protons ausschließlich zum endständigen Kohlenstoff der C-C Doppelbindung im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Zunächst könnte man einen Radikalkettenprozeß für den Reaktionsablauf verantwortlich machen. Hierbei würde nach der H-Abstraktion des aktivierten Benzyl-Wasserstoffs ein intramolekularer H-Transfer stattfinden und das dadurch entstandene sekundäre Radikal würde die Kettenreaktion fortsetzen. Der Deuterium-Isotopeneffekt beruhte dann auf einer verminderten intramolekularen H-Transfer-Geschwindigkeit, was zu kürzeren Kettenlängen führen würde. Verschiedene Terminationsreaktionen könnten zu den übrigen beobachteten Produkten führen. Wir halten den Radikalprozeß jedoch für wenig wahrscheinlich, da er dann ebenso mit den Alkoholen 3 und vor allem 1 eintreten sollte, da in letzterem der Benzyl-Wasserstoff durch die Vinylgruppe besonders reaktiv sein sollte.

Die Annahme eines intramolekularen konzertierten Prozesses scheint uns dem Reaktionsverlauf von 4 und 5 zu den entsprechenden Phenonen am besten gerecht zu werden, wobei dann die Übergangszustände



4a und 5a durchlaufen werden. Die entsprechenden Übergangszustände mit den Alkoholen 1 und 3 sollten genügend zusätzliche Spannung besitzen, so daß die H-Transfer-Reaktion nicht mehr mit einer homolytischen Spaltung erfolgreich konkurrieren kann. Die Disproportionierung trägt also wesentlich zur Fragmentierung von Benzylalkoholen bei, wenn in diesen mindestens drei Methylengruppen die Doppelbindung und den Benzyl-Kohlenstoff trennen. Die im Vergleich mit 4 beobachtete verminderte Phenonausbeute aus 5 spiegelt den ungünstigen Beitrag der größeren Kettenlänge zur Aktivierungsentropie wieder, da mit 5 ein siebengliedriger Übergangszustand durchlaufen werden muß. Da die Reaktion mit 3 (über einen 5-gliedrigen Üz) völlig ausbleibt, ist ein sechsgliedriger Übergangszustand für die doppelte H-Wanderung offenbar besonders geeignet. (Begleitende homolytische Spaltungen sind für die Benzaldehydbildung verantwortlich).

Wir glauben, daß hier zum ersten Mal über eine intramolekulare pericyclische Reaktion berichtet wird, in welcher eine konzertierte Wanderung von zwei Wasserstoffatomen stattfindet <sup>7</sup>.

#### Literatur und Anmerkungen :

- 1 Alkohol 1 ist schon beschrieben (J. J. Collins, Ph.D. Dissertation, Northeastern University, Sept. 1976) sowie 3 (P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4295 (1962). Alkohole 4 (kp 94/0.5 torr), 5 (kp 108/0.5 torr) und 6 (kp 81/0.1 torr) ergaben u. a. befriedigende C/H-Analysen.
- 2 Trans-1-Phenyl-1,5-hexadien: C. Prévost, P. Maginiac und L. Maginiac-Groizeleau, Bull. Soc. Chim. France, 2485 (1964). Caprophenon und Heptanophenon: "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd Ed., C. J. Pouchert, Ed. Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisc., 1975, Nos. 747G und 747H; "The Aldrich Library of NMR Spectra", C. J. Pouchert und J. R. Campbell, Eds., Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisc., 1974, Vol. VI, Nos. 7A und 7B. 3-Methylinden: American Petroleum Institute Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., No. 1598.
- 3 Benzaldehyd, Acetophenon,  $\alpha$ -Methylstyrol und 3-Methylinden. Die Struktur des 2-Phenyl-1,6-heptadiens beruht ausschließlich auf der Analyse der IR- und NMR-Spektren.
- 4 A. Viola et al., J. Amer. Chem. Soc., 89, 3462 (1967).
- 5 G. G. Smith und K. J. Voorhees, J. Org. Chem., 35, 2182 (1970); 36, 1755 (1971). A. Viola, R. J. Proverb, B. L. Yates und J. Larrahondo, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3609 (1973).
- 6 Durch halbstündiges Schütteln von 1 g Alkohol 4 bzw. 5 mit 1 ml D<sub>2</sub>O wurde das Hydroxyl-H gegen D quantitativ ausgetauscht (<sup>1</sup>H-NMR).
- 7 Die entfernt damit verwandte symmetrische intermolekulare Wasserstoff-Übertragung ist bekannt, z. B. die Diimid-Reduktion von Ethylenen (S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 4, 271 (1965)) und die Aromatisierung von dihydroaromatischen Verbindungen mittels reaktiver Alkene (W. von E. Doering und J. W. Rosenthal, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4535 (1967)).