

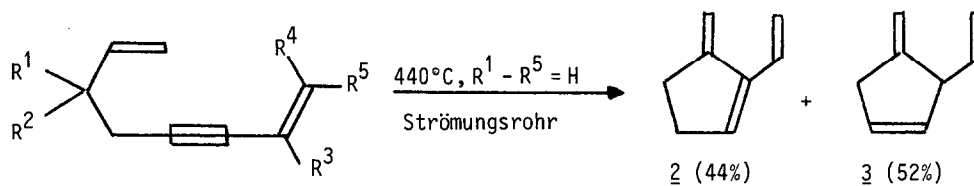
ÜBER DIE AUSWIRKUNG VON METHYLSUBSTITUENTEN AUF DIE THERMISCHE ISOMERISIERUNG  
 VON 1,7-OCTADIEN-3-INEN <sup>1)</sup>.

Reinhard Kirsch, Hanno Priebe und Henning Hopf\*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig,  
 Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland.

**Abstract:** The influence of methyl substituents on the 1,7-octadien-3-yne to methylene-vinyl-cyclopentene rearrangement has been investigated. Whereas methyl groups in the 6-position induce the formation of 1,4-cycloheptadienes, methyl substituents in the 1-position lead to aromatic compounds.

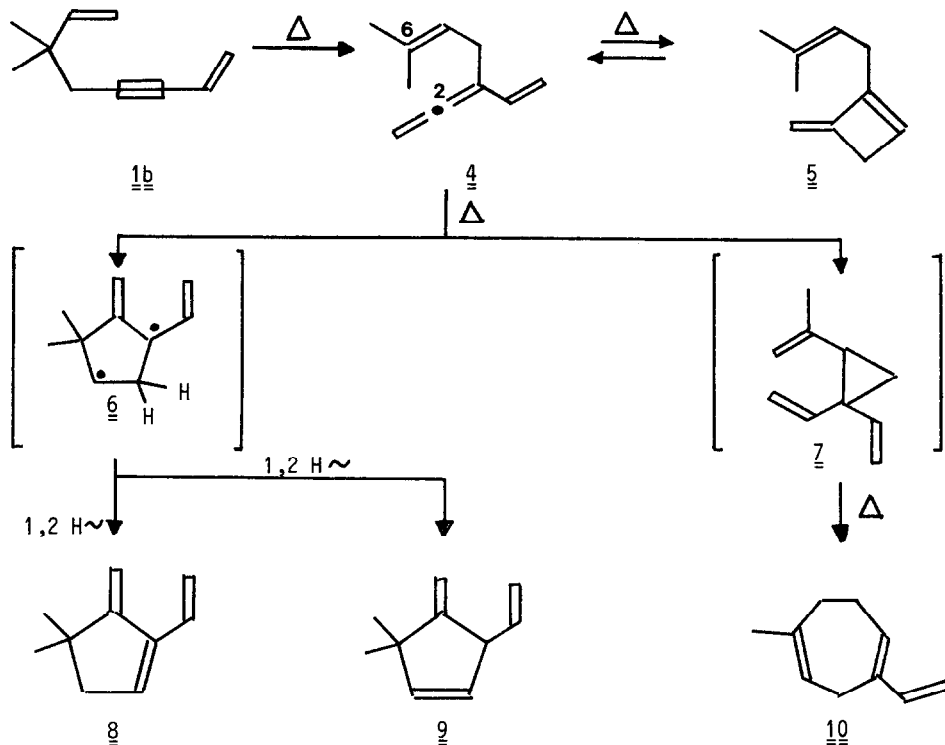
Vor kurzem berichteten wir über die thermische Umlagerung von 1,7-Octadien-3-in (1a, R<sup>1</sup> - R<sup>5</sup> = H) zu 3-Methylen-2-vinyl-cyclopenten (2) und 4-Methylen-3-vinyl-cyclopenten (3)<sup>2)</sup>:



1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<u>1a</u>	H	H	H	H	H
<u>1b</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
<u>1c</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
<u>1d</u>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
<u>1e</u>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

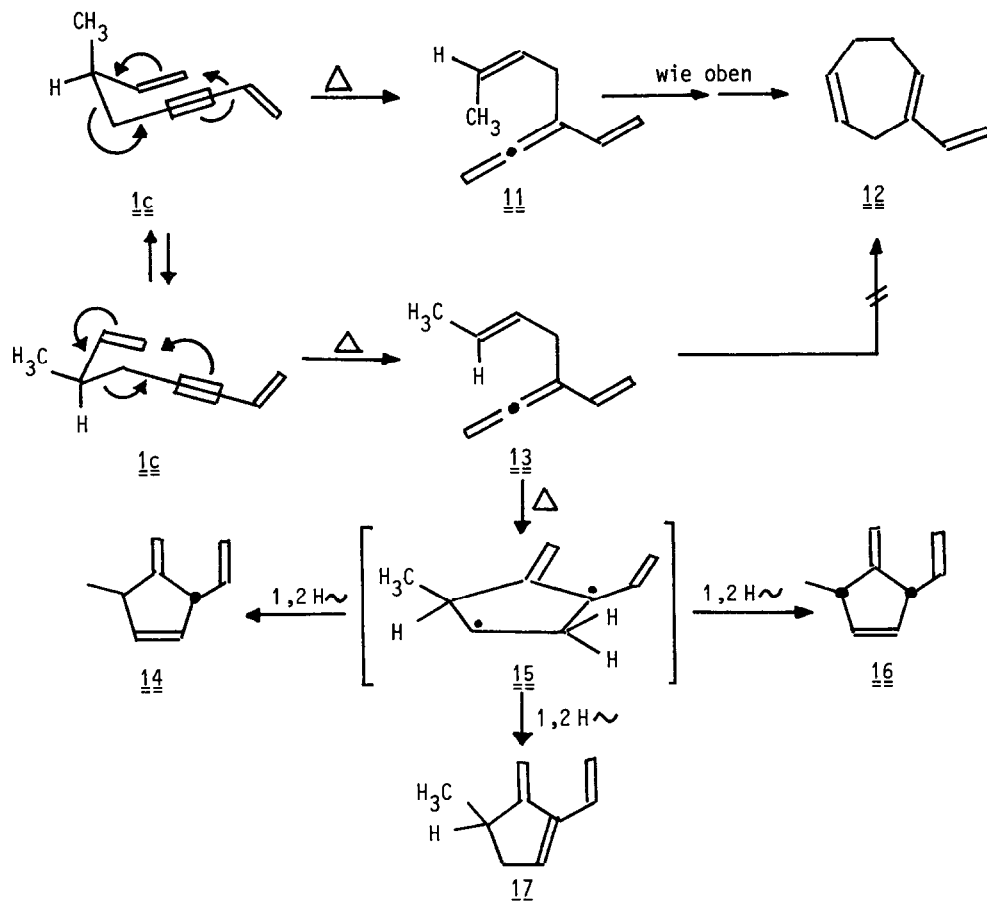
Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Pyrolysen einiger Methylderivate von 1a, die unternommen wurden, um einen ersten Eindruck von der Anwendungsbreite der Cyclisierung zu gewinnen, bestätigen einerseits den seinerzeit vorgeschlagenen Isomerisierungsmechanismus in seinen Grundzügen, zeigen andererseits aber auch, daß die Einführung von Methylsubstituenten zu einer deutlichen Bereicherung des Reaktionsgeschehens führt. Insbesondere liegt mit 1b ein hochungesättigter Kohlenwasserstoff vor, der zu einer bislang einmaligen Vielfalt von thermisch induzierten Reaktionsschritten Anlaß gibt. Bei der Darstellung der Substratmoleküle 1 bewährte sich wiederum die Kupplungsreaktion von Allylgrignard-Reagenzien mit Propargylchlorid, gefolgt von Zugabe einer Carbonylkomponente und Dehydratisierung<sup>3)</sup>.

6,6-Dimethyl-1,7-octadien-3-in (1b) liefert bis ca. 250°C (statische Pyrolyse, 3 h) ein Pyrolysat, das neben 1b wechselnde Mengen des durch [3,3]sigmatrope Umlagerung gebildeten Vinylallens 4<sup>4)</sup> und des Cyclobutens 5<sup>4)</sup> enthält. Die electrocyclische Umlagerung von Vinylallen zu 3-Methylcyclobutenen ist sowohl für die Stammsubstanz<sup>5)</sup> als auch für ihr 2-Methyl-derivat bekannt<sup>6)</sup>:

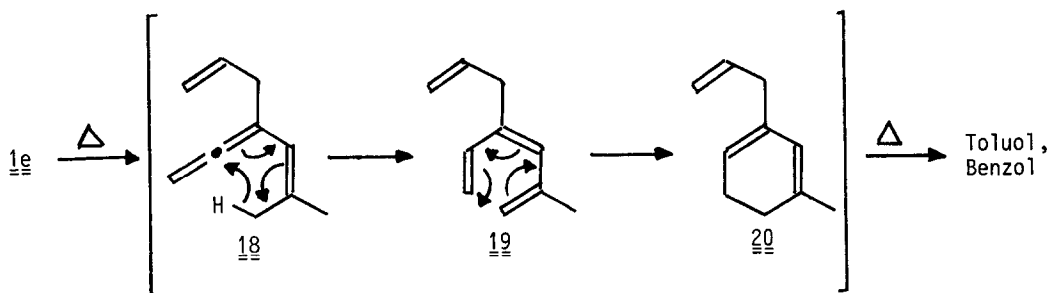


Oberhalb 250°C werden 1b, 4 und 5 in steigendem Maße durch drei neue  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ -Isomere ersetzt, bis diese bei 300°C alleinige Pyrolyseprodukte sind. Laut gaschromatographischer und spektroskopischer Analyse<sup>4)</sup> handelt es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen um die 4,4- (8, 16%) und 5,5-Dimethylderivate (9, 26%) von 2 und 3 sowie überraschenderweise um 5-Methyl-2-vinyl-1,4-cycloheptadien (10), das als Hauptprodukt (58%) anfällt. Als Intermediat der 4  $\rightarrow$  10-Umlagerung bietet sich 1,1-Divinyl-2-isopropenyl-cyclopropan (7) an, das aus 4 durch 1,5-Homo-Wasserstoffverschiebung gebildet werden kann<sup>7)</sup>. Mit cis-ständigen Vinylsubstituenten besitzt 7 optimale Voraussetzungen für die Siebenringbildung<sup>8)</sup>. Die Isomeren 8 und 9<sup>4)</sup> entstehen vermutlich aus dem Diradikal 6, das seinerseits durch  $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Verknüpfung aus 4 gebildet wird<sup>2)</sup>.

Auch im Falle von 1c wird neben Fünfringkohlenwasserstoffen ein 1,4-Cycloheptadien-Derivat isoliert: nach 3 h bei 285°C - auf Experimente bei tiefer Temperatur wurde verzichtet - besteht das Pyrolysat aus 17 (53%)<sup>4)</sup>, einem 1:1-Gemisch der beiden Diastereomeren 14<sup>4)</sup> und 16<sup>4)</sup> (zusammen 34%) und 2-Vinyl-1,4-cycloheptadien (12, 13%):



Die im Vergleich zu 10 deutlich geringere Ausbeute an 12 wird vermutlich dadurch verursacht, daß 1c aus unterschiedlichen Konformationen reagieren kann: nimmt man in Analogie zum klassischen Doering-Roth-Experiment zum Mechanismus der Cope-Umlagerung von 1,5-Dienen<sup>8,9)</sup> auch für 1c an, daß dessen Erstisomerisierung über einen sesselartigen Übergangszustand verläuft, so ist die Bildung zweier diastereomerer Vinylallene, 11 und 13, denkbar, von denen jedoch nur das Z-Isomer 11 über die geometrischen Voraussetzungen für die sich anschließende Wasserstoffwanderung verfügt. Sowohl 11 als auch 13 können hingegen durch C-C-Verknüpfung zu dem Diradikal 15 weiterreagieren, das insgesamt drei Wege zur Stabilisierung besitzt. Da 14 und 16 in gleichen Mengen entstehen, wirkt sich die Methylgruppe auf die entsprechenden Wasserstoffverschiebungen offenkundig nicht aus. Während 1d ähnliche Isomerisierungsprodukte wie 1a - c liefert (Produktzusammensetzung bei 460°C, Strömungsrohr, Kontaktzeit ca. 25 sec: 15% 1d, 19% 2-Allyl-1-methyl-3-methylencyclobuten, 36% 3-Propenyl-4-methylencyclopenten, 30% 2-Propenyl-3-methylencyclopenten), verläuft die Pyrolyse von 1e nicht nur unübersichtlicher (zahlreiche Produkte, schlechte Materialbilanz), sondern liefert bei vergleichbaren Temperaturen (460°C, Strömungsrohr) unter den identifizierbaren Produkten hauptsächlich Aromaten (62% Toluol, 18% Benzol). Da nicht anzunehmen ist, daß die Methylsubstituenten in 1-Stellung den Cope-Schritt (zu 18) beeinflussen, erfolgt die "Abzweigung" zu den aromatischen Produkten vermutlich später.



Die Sechsringbildung könnte aus 18 via 19 und 20 und anschließende Fragmentierung/Dehydrierung erfolgen. 1,5-Wasserstoffverschiebungen vom 18 → 19-Typ sind in neuester Zeit von Okamura und Mitarbeitern umfassend studiert worden<sup>10)</sup>.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und den Herren Drs. L. Ernst, L. Witte und H.M. Schiebel für zahlreiche NMR-, GC/MS- und Massenspektren.

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) Thermische Umlagerungen, 12.Mitt.; 11.Mitt.: H. Hopf u. W. Lenk, Tetrahedron Lett., 4073 (1982).
- 2) H. Hopf u. H. Priebe, Angew.Chem. 94, 299 (1982); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 21, 285 (1982).
- 3) H. Hopf u. H. Priebe, Angew.Chem. 94, 299 (1982); Angew.Chem.internat.Edit.Engl. 21, 286 (1982).
- 4) Die Strukturzuordnung aller in dieser Arbeit erstmalig beschriebenen Substanzen erfolgte durch die üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden. Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, int.TMS): 4: 6.24 (1H, Vinyl), 5.22 (1H, Vinyl), 5.11 (1H, Vinyl, cis), 4.95 (1H, Vinyl, trans), 4.79 (2H, Allenyl), 2.80 (2H, Methylen), 1.68 (3H, Methyl), 1.60 (3H, Methyl) - 5: 6.20 (1H, Ringolefin), 5.21 (1H, Vinyl), 4.64 u. 4.43 (2H, Exomethylen), 2.75 (4H, 2x Methylen), 1.68 (3H, Methyl), 1.59 (3H, Methyl). - 8: 6.40 (1H, Vinyl), 6.08 (1H, Ringolefin), 5.56 (1H, Vinyl), 5.19 (1H, Vinyl), 5.01 u. 4.72 (2H, Exomethylen), 2.32 (2H, Methylen), 1.13 (6H, 2x Methyl). - 9: 5.67 (1H, Vinyl), 5.65 u. 5.56 (2H, Ringolefin), 5.05 (1H, Vinyl), 5.01 (1H, Exomethylen), 4.98 (1H, Vinyl), 4.92 (1H, Exomethylen), 3.88 (1H, Methin), 1.14 (6H, 2x Methyl). - 10: 6.31 (1H, Vinyl), 5.84 (1H, Ringolefin), 5.47 (1H, Ringolefin), 5.10 u. 4.91 (2H, Vinyl), 2.92 (2H, Methylen), 2.37 (2H, Methylen), 2.15 (2H, Methylen), 1.67 (3H, Methyl). Die Zuordnung aller Signale und Signalgruppen ergibt sich zweifelsfrei durch Entkopplungsexperimente.
- 5) H. Hopf, R. Schneider u. H. Siegel, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1812.
- 6) E. Gil-Av u. J. Herling, Tetrahedron Lett. 1 (1967).
- 7) W.D. Huntsman in S. Patai (Hrsg.) The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, J.Wiley & Son, Chichester, 1980, Vol. II, p.607.
- 8) Literaturzusammenfassung bei J.J. Gajewski, Hydrocarbon Thermal Rearrangements, Academic Press, New York, 1981, S.215 ff.
- 9) W.v.E. Doering u. W.R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1982).
- 10) W.H. Okamura, Acc. Chem. Res. 16, 81 (1983).

(Received in Germany 5 October 1983)