

WOLFGANG RELENSMANN und KLAUS HAFNER

Notiz über die Addition von tert.-Butyl-keten an Cyclopentadien

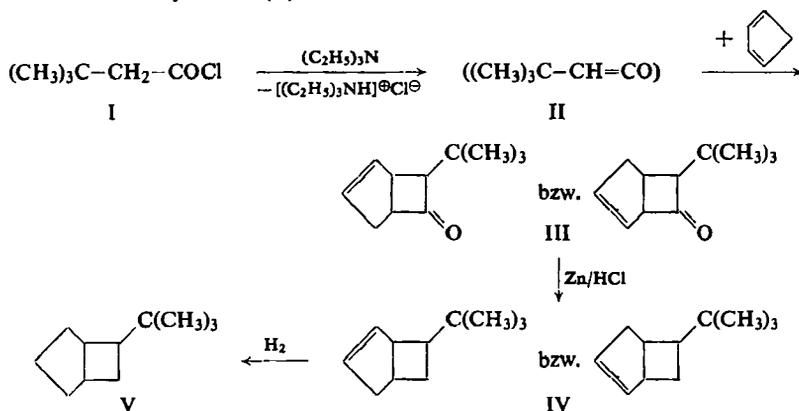
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 30. März 1962)

Keten sowie sein Diphenylderivat gehen mit Cyclopentadienen keine Diels-Alder-Reaktion, sondern eine 1.2-Addition unter Bildung von Bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-onen (6 bzw. 7) ein¹⁾. Im Gegensatz zu den Ketoketenen sind die homologen Aldoketene auch in Lösung zumeist nicht beständig. Vielmehr reagieren die Aldoketene unmittelbar nach ihrer Entstehung aus Carbonsäurechloriden in Gegenwart von tert. Aminen mit sich selbst bzw. mit dem Säurechlorid unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu den entsprechenden dimeren Aldoketenen²⁾.

Diese bevorzugte Bildung von dimeren Aldoketenen läßt sich nach unseren Beobachtungen zurückdrängen, wenn man das Carbonsäurechlorid mit dem tert. Amin in hoher Verdünnung mit einem cyclischen 1.3-Dien in einem indifferenten organischen Lösungsmittel umsetzt.

Wir stellten so das 6-tert.-Butyl-bicyclo[3.2.0]heptan (V), das wir als Vergleichssubstanz benötigten, aus Neopentyl-carbonsäurechlorid (I) unter intermediärer Bildung des bisher unbekanntem tert.-Butyl-ketens (II) dar.



Das Keton III entsteht dabei in einer Ausbeute von 22% d. Th. (bez. auf das eingesetzte Carbonsäurechlorid).

6-(bzw. 7)-tert.-Butyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(7 bzw. 6) (III): Zu einer Lösung von 40 g (0.4 Mol) Triäthylamin und 66 g (1 Mol) frisch dest. Cyclopentadien in 2 l Petroläther (40–60°) tropft man unter Stickstoffatmosphäre und intensivem Rühren bei 20° langsam (10 Stdn.) eine Lösung von 30 g (0.24 Mol) Neopentyl-carbonsäurechlorid³⁾ in 500 ccm Petrol-

¹⁾ L. J. SMITH, C. L. AGRE, R. M. LEEKLEY und W. W. PRICHARD, J. Amer. chem. Soc. **61**, 10 [1939]; B. T. BROOKS und G. WILBERT, ebenda **63**, 870 [1941]; A. T. BLOMQUIST und J. KWIAŁTEK, ebenda **73**, 2098 [1951]; vgl. auch E. VOGEL und K. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **615**, 29 [1958].

²⁾ Amer. Pat. 2369916 (v. 20. 2. 1945), C. A. **39**, 4086 [1945]; vgl. auch W. E. HANFORD und J. C. SAUER, Org. Reactions Vol. **III**, 108 [1949].

³⁾ L. CAVALIERI, D. B. PATTISON und M. CARMACK, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1784 [1945]; M. L. BOUVEAULT, Bull. Soc. chim. France [3] **9**, 368 [1893]; A. H. HOMEYER, F. C. WHITMORE und V. H. WALLINGFORD, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4209 [1933].

äther. Nach beendeter Reaktion wird das Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingeengt und anschließend zusammen mit 100 ccm Triäthylenglykol und 100 ccm 30-proz. Natronlauge 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Äther wäscht man die vereinigten Ätherauszüge zunächst mit $2n$ NaOH, dann mit $2n$ H_2SO_4 und schließlich mit Wasser neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Rückstand nach Entfernen des Äthers über eine 30-cm-Vigreux-Kolonie i. Vak. Man erhält 8 g (22%) *III* als schwach gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 87–89°; n_D^{20} 1.4670.

$C_{11}H_{16}O$ (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 O 9.74

Gef. C 79.98 H 9.70 O 9.92 Mol.-Gew. 172

IR-Spektrum: CO-Frequenz bei 1775/cm; C=C-Frequenz bei 1615/cm; C–H-Deformationsschwingungen (C–C(CH₃)₃) bei 1390 und 1365/cm; C–H-Vibrationsschwingungen (C–C(CH₃)₃) bei 1250 und 1230/cm (als Film).

Semicarbazon: Farblose Kristalle vom Schmp. 225–226° (aus Methanol/Wasser).

$C_{12}H_{19}N_3O$ (221.5) Ber. C 65.13 H 8.65 N 18.99 Gef. C 64.76 H 8.75 N 18.36

6-tert.-Butyl-bicyclo[3.2.0]heptan (V): 8 g des *Ketons III* werden mit 15 g Zn-Spänen, die zuvor mit 15 ccm einer 5-proz. HgCl₂-Lösung ca. 30 Min. geschüttelt wurden, in 60 ccm 5n HCl 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei jeweils nach 1 Stde. 10 ccm konz. Salzsäure zugefügt werden. Danach versetzt man die Mischung mit 100 ccm Wasser, extrahiert mehrmals mit Petroläther, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die als Rückstand verbleibende Flüssigkeit (6 g *IV*) wird in 100 ccm Methanol gelöst und unter Normaldruck in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert. Dabei werden ca. 950 ccm H_2 (20°, 751 Torr) verbraucht.

Nach beendeter Hydrierung filtriert man vom Katalysator ab, versetzt mit Wasser und extrahiert mehrmals mit Petroläther (40–60°). Nach der Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonie i. Vak. erhält man 4 g (54% d. Th.) *V* als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 68–70°; n_D^{20} 1.4549.

$C_{11}H_{20}$ (152.3) Ber. C 86.76 H 13.24 Gef. C 86.62 H 13.11

IR-Spektrum: Ausgeprägte Banden bei 2900, 1470, 1390, 1365, 1225/cm (C–H-Deformations- und -Vibrationsschwingungen) (als Film).

© Verlag Chemie, GmbH. 1962 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz†, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Postfach 149 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 04–65516 chemieverl wnh. · Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. — Banken: Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., 694 Weinheim. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.