

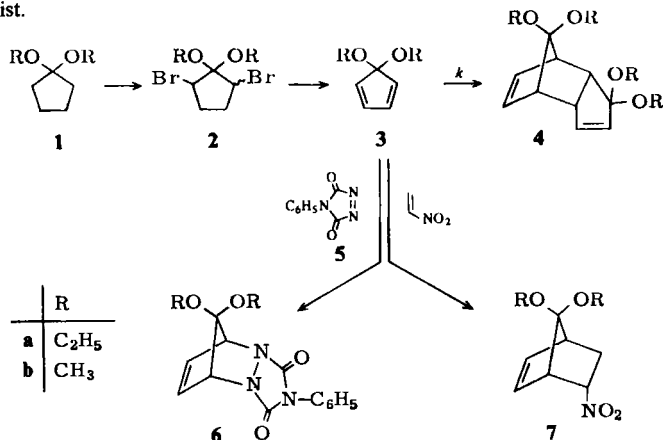
Notiz zur Dimerisierung von 5,5-Dialkoxy-1,3-cyclopentadienen

Reinhard W. Hoffmann* und Jürgen Csomor

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 11. September 1975

5,5-Dialkoxy-1,3-cyclopentadiene dimerisieren sehr leicht¹⁾ und lassen sich deswegen nur mit reaktiven Dienophilen abfangen¹⁻⁴⁾. Dabei werden ausgehend von **1** bis zum Addukt normalerweise die Zwischenstufen nicht isoliert⁴⁾, so daß bei einem Versagen der Reaktion der Fehler schwer zu lokalisieren ist.



In diesen Fällen bleibt es unklar, ob überhaupt genügend **3** entstanden ist, und wie konzentriert die Lösungen von **3** sein dürfen und wie lange man sie trocknen kann, ohne daß die Dimerisierung zu **4** störend wird.

Die Bildung des Adduktes **6**³⁾ aus **3** und **5** verläuft momentan, weshalb sich der Gehalt der Lösung an **3** durch Titration mit einer benzolischen Lösung von **5** einfach bestimmen läßt. Ein Reagenz-Überschuß⁵⁾ ist im vorliegenden Fall nicht nötig. Die Reaktionsfolge **1** → **3** ergab danach in unseren Händen zwischen 40 und 50% an verfügbarem **3**. Mit Hilfe dieser Technik ließ sich auch die Dimerisierung von **3** zu **4** in Petroläther verfolgen, wobei die nachstehenden Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung erhalten wurden:

R	Temp. (°C)	$10^5 k$ (Liter · mol ⁻¹ · s ⁻¹)
C_2H_5	23	70 ± 2
	0	15 ± 1
CH_3	20	92 ± 3
	0	23 ± 2

¹⁾ P. Eaton und R. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2769 (1965).

²⁾ J. C. Barborack und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3081 (1967); E. H. Schmid, Dissertation, Univ. Zürich 1973.

³⁾ B. M. Trost und R. M. Cory, J. Org. Chem. **37**, 1106 (1972).

⁴⁾ E. L. Allred und C. Andersen, J. Org. Chem. **32**, 1874 (1967); A. Jovanovich und J. B. Lambert, J. Chem. Soc. B **1971**, 1129.

⁵⁾ R. Breslow, J. M. Hoffmann, jr. und C. Perchonock, Tetrahedron Lett. **1973**, 3723.

Vergleicht man diese Daten mit denen für die Dimerisierung von Cyclopentadien⁶⁾ $\approx 0.1 \cdot 10^{-5}$ Liter \cdot mol⁻¹ \cdot s⁻¹ bei 20–25°C, so erkennt man daß **3a** ca. 700mal rascher dimerisiert. Eaton¹⁾ schätzte aus Konkurrenzversuchen einen Wert von 450 ab. Noch rascher als **3** dimerisieren das entsprechende Äthylenacetal, sowie die 5-Halogencyclopentadiene⁵⁾.

In Kenntnis der Geschwindigkeitskonstante läßt sich das Ausmaß der Dimerisierung bei der Handhabung der Lösungen von **3** abschätzen und steuern. Weiterhin läßt sich durch derartige Titrationslösungen prüfen, ob ein Dienophil überhaupt rasch genug an **3** addiert, um dessen Dimerisierung zu unterlaufen. In diesem Fall nimmt der Titer der Lösung von **3** in Gegenwart des Dienophils rascher ab als in einer Kontrollprobe ohne Dienophil. Dies trifft auf die Reaktion von **3** mit Nitroäthylen zu, das sich bei 0°C mit $k_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ Liter \cdot mol⁻¹ \cdot s⁻¹ an **3** zu **7** addierte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchung.

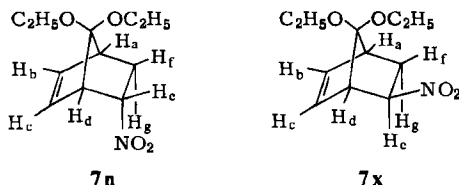
Experimenteller Teil

Lösungen von 5,5-Diäthoxy- (**3a**) und 5,5-Dimethoxy-1,3-cyclopentadien (**3b**) wurden nach Lit.⁴⁾ hergestellt. Zur Gewinnung der Titerlösung wurde **5**⁸⁾ eingewogen und zu $1-2 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen in wasserfreiem Benzol gelöst. Die Titerlösung ist mindestens 24 h haltbar. Zur Titration wurde ein aliquoter Teil der Lösung von **3** im Eisbad bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Aus den gesammelten Titrationslösungen kristallisierte beim Stehenlassen im Eisschrank das Addukt **6a** vom Schmp. 145°C (Lit.³⁾ 144–145.5°C) bzw. **6b** vom Schmp. 154°C aus.

¹H-NMR: $\tau = 2.52$ (s, C₆H₅), 3.35 (t, $J = 2.5$ Hz, 2H), 5.03 (t, $J = 2.5$ Hz, 2H), 6.58 (s, OCH₃), 6.70 (s, OCH₃).

C₁₅H₁₅N₃O₄ (301.3) Ber. C 59.79 H 5.02 N 13.95 Gef. C 59.63 H 4.88 N 13.79

7,7-Diäthoxy-5-nitrobicyclo[2.2.1]hept-2-en (**7**): Zu einer Lösung von 10.3 g (70 mmol) **3a** in 600 ml Petroläther wurden 11 g (160 mmol) Nitroäthylen⁹⁾ über 25 min bei 0°C unter Rühren getropft. Arbeitete man anderntags destillativ auf, so erhielt man reines **7n**. Die Abtrennung von **4** gelang besser durch Extrahieren der Reaktionsmischung mit Natronlauge in Wasser/Methanol (1:5) vom pH-Wert 11. Die alkalischen Extrakte wurden mit Eisessig bis pH 6 angesäuert und das Addukt mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Vak. destilliert: 1.6 g (40%) eines 2.5:1-Gemisches aus **7n** und **7x** vom Sdp. 60–68°C/10⁻⁶ Torr, das beim Abkühlen erstarrte und Schmp. 14.5 bis 15°C zeigte. — IR (Film): 3000, 1560, 1450, 1380, 1290, 1200, 1100, 900, 800, 700 cm⁻¹.



Im Vergleich mit den Daten für 5-endo-Nitronorbornen¹⁰⁾ lassen sich folgende Zuordnungen treffen.

⁶⁾ J. Sauer, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964); H. Kaufmann und A. Wasserman, J. Chem. Soc. **1939**, 870.

⁷⁾ Für weitere Details siehe J. Csomor, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1974.

⁸⁾ W. Ried und S. H. Lim, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 129.

⁹⁾ J. D. Roberts, C. C. Lee und W. H. Saunders jr., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4501 (1954).

¹⁰⁾ P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2709 (1963); vgl. auch J. C. Davis jr. und T. V. Van Auken, ebenda **87**, 3900 (1965).

7n: $\tau = 3.62$ (d, $J_{bc} = 6$ Hz von d, $J_{ab} = 4$ Hz, H_b), 4.10 (d, $J_{bc} = 6$ Hz von d, $J_{cd} = 3$ Hz, H_c), 4.90 (p, $J_{dc} = J_{eg} = 3-4$ Hz, $J_{ef} = 8$ Hz, H_e), 6.25-6.75 (m, 2OCH₂ und H_d), 7.04 (m, H_a), 7.66 (7 Linien: d, $J_{fg} = 13$ Hz von d, $J_{ef} = 8$ Hz von d, $J_{af} = 4$ Hz, H_f), 8.18 (d, $J_{gf} = 13$ Hz von d, $J_{eg} = 3$ Hz, H_g), 8.83 (t, $J = 7$ Hz, CH₃), 8.89 (t, $J = 7$ Hz, CH₃).

Von **7x** waren daneben folgende von **7n** abweichende Signale zu erkennen: $\tau = 3.68$ (d, $J_{bc} = 6$ Hz von d, $J_{ab} = 4$ Hz, H_b), 3.88 (d, $J_{bc} = 6$ Hz von d, $J_{cd} = 4$ Hz, H_c), 5.90 (d, $J_{eg} = 9$ Hz von d, $J_{ef} = 3$ Hz, H_e), 7.32 (d, $J = 13$ Hz von t, $J_{af} = J_{ef} = 3.5$ Hz, H_f).

C₁₁H₁₇NO₄ (227.3) Ber. C 58.13 H 7.53 N 6.16 Gef. C 58.00 H 7.32 N 6.24

[415/75]