

## Acetylendicarboxyldichlorid

Günther Maier\* und Werner A. Jung

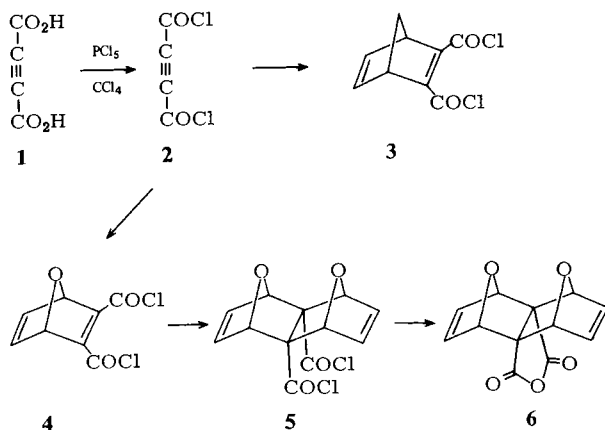
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 10. Juli 1981

### Acetylenedicarbonyl Dichloride

In situ prepared carbonyl chloride **2** can be used as "activated acetylenedicarboxylic acid" in Diels-Alder syntheses.

Acetylendicarboxyldichlorid (früher Acetylendicarbonsäuredichlorid) (**2**) ist als schwer zugänglich und nicht leicht zu handhaben beschrieben<sup>1)</sup>. Diese Angaben haben sich als nicht reproduzierbar erwiesen<sup>2)</sup>. In Fortführung unserer Untersuchungen über die Aktivierung von Acetylendicarbonsäure (**1**) durch Überführung in gemischte Anhydride<sup>3)</sup> haben wir uns erneut um die Darstellung des Säurechlorids **2** bemüht und dabei festgestellt, daß sich dieses leicht in situ erzeugen und für Diels-Alder-Reaktionen einsetzen läßt.

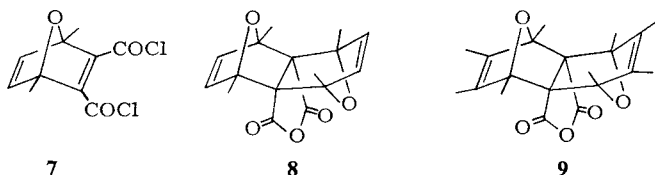


Rührt man eine Suspension von Acetylendicarbonsäure (**1**) und Phosphorpentachlorid in Tetrachlormethan im Molverhältnis 1 : 2 bei Raumtemperatur, so gehen die beiden Komponenten allmählich in Lösung, und im IR-Spektrum erscheint eine einzige Bande bei  $1760\text{ cm}^{-1}$ . Diese kann dem Säurechlorid **2** zugeordnet werden. Ist die Konzentration an **2** zu hoch, so verbreitert sich die Bande, vermutlich bedingt durch Folgereaktionen von **2**. Kein Wunder also, daß es nicht gelingt, das Säurechlorid **2** in Substanz zu fassen. Abdampfen des Lösungsmittels führt zu undefinierten Produkten. Für die präparative Nutzung von **2** ist dies aber ohne Belang. Gibt man nämlich von vornherein eine Dienkomponente zu, so lassen sich in guten Ausbeuten die entsprechen-

den Diels-Alder-Addukte isolieren. Mit Cyclopentadien entsteht in glatter Reaktion (Ausb. 66%) das Addukt **3**, mit Furan der Bicyclus **4** (64%), der mit überschüssigem Furan zum Bisaddukt **5** weiterreagiert. Dabei wird nur das *anti,anti*-Stereoisomere (beide Etherbrücken sind *anti*-ständig zu den Säurechloridgruppen) gebildet. Dessen Hydrolyse führt nicht zur zugehörigen Dicarbonsäure, sondern direkt zum Anhydrid **6**. Das Säurechlorid **2** fungiert also als ein Äquivalent für „Acetylendicarbonsäureanhydrid“<sup>4)</sup>.

Diese leicht eintretende Anhydridisierung illustriert gleichzeitig die Bedeutung von **2** als Dienophil. Es entstehen zunächst Dicarbonyldichloride, die in cyclischen Systemen oft nur schwer zugänglich sind, da nach dem üblichen Verfahren, d. h. ausgehend von den zugrundeliegenden Dicarbonsäuren, anstatt der Säurechloride häufig nur die entsprechenden Anhydride resultieren.

Im Falle von 2,5-Dimethylfuran bleibt die Addition an **2** nach Aufnahme von einem Partnermolekül unter Ausbildung des Säurechlorids **7** stehen. Ein Bisaddukt wird unter Normalbedingungen nicht gefunden<sup>5)</sup>.

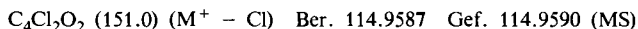


Führt man diese Reaktion jedoch in einem Zweiphasen-System Tetrachlormethan/Phosphatpuffer-Lösung in Gegenwart von überschüssigem Dimethylfuran durch, so liefert die Zweitaddition direkt das *syn,anti*-konfigurierte Anhydrid **8**. Eine analoge Reaktionsfolge ist mit Tetramethylfuran zu beobachten. Es resultiert das Octamethyl-Derivat **9**. Vermutlich werden unter diesen Bedingungen die primären Monoaddukte mit noch intakten Säurechloridgruppen in die zugehörigen Anhydride übergeführt, die dann mit einem zweiten Molekül Dien reagieren.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Ethindicarbonyldichlorid* (*Acetylendicarbonyldichlorid*) (**2**): 570 mg (5.0 mmol) **1** wurden in 50 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  suspendiert. Nach Zugabe von 2.08 g (10.0 mmol)  $\text{PCl}_5$  rührte man bei Raumtemp. 3–4 h unter ständigem Durchleiten eines Argonstroms (um das bei der Reaktion entstehende  $\text{HCl}$  auszutreiben). Dabei erhielt man eine fast klare Lösung von **2**, die außerdem noch  $\text{POCl}_3$  als Nebenprodukt enthält. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1760\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 78.71$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $147.43$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).



*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Monoaddukte*: Man bereitet, wie oben angegeben, eine Suspension von 1.14 g (10.0 mmol) **1** und 4.16 g (20.0 mmol)  $\text{PCl}_5$  in 100 ml  $\text{CCl}_4$ . Dazu gab man 12–14 mmol Dien und rührte 5–6 h bei Raumtemp. Bei sterisch anspruchsvollen Dienen (z. B. Dimethylfuran) wurde auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt. Besonders reaktive Diene wurden portionsweise zugefügt. Dadurch ließ sich die Bildung von Nebenprodukten (z. B. Dimerisierung von Cyclopentadien oder Bisadduktbildung im Falle von Furan) vermeiden. Polymeres Nebenprodukt wurde abfiltriert, das Lösungsmittel,  $\text{POCl}_3$  und überschüssiges Dien wurden im Rotavapor abgezogen. Kugelrohr-Destillation des öligen Rohprodukts bei  $10^{-2}$  Torr lieferte reines Monoaddukt.

*Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonyldichlorid (3)*: Reaktionsdauer 5 h (Raumtemp.). Ausb. 1.44 g (66%) farblose Flüssigkeit, Sdp.  $34^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr. – IR (Film): 1790,  $1745\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.15$  (m,  $J_{\text{gem}} = 7.5$ ,  $J_{\text{vic}} = 1.5$  Hz, 2H, 7-H), 4.80 (AA'XX', A-Teil, 2H, 1-, 4-H), 7.30 (AA'XX', X-Teil, 2H, 5-, 6-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 55.02 (C-7), 71.89 (C-1, -4), 142.01 (C-5, -6), 156.75 (C-2, -3), 162.57 (C=O).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$  (217.1) Ber. 215.97488 Gef. 215.97459 (MS)

*7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonyldichlorid (4)*: Reaktionsdauer: 6 h (Raumtemp.), Ausb. 1.40 g (64%) farblose Flüssigkeit, Sdp.  $54^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr. – IR (Film): 1785,  $1755\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.81$  (s, 2H, 1-, 4-H), 7.39 (s, 2H, 5-, 6-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 86.01$  (C-1, -4), 142.69 (C-5, -6), 156.97 (C-2, -3), 160.32 (C=O).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$  (218.9) Ber. C 43.84 H 1.83 Gef. C 43.56 H 1.68

*1,4-Dimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonyldichlorid (7)*: Reaktionsdauer: 3 h (Raumtemp.), 4 h ( $40^{\circ}\text{C}$ ). Ausb. 1.22 g (49%) farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1790,  $1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.90$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.03 (s, 2H, 5-, 6-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.08$  ( $\text{CH}_3$ ), 93.30 (C-1, -4), 146.62 (C-5, -6), 158.79 (C-2, -3), 161.91 (C=O).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$  (246.9) Ber. C 48.55 H 3.26 Gef. C 48.28 H 3.10

*anti,anti-11,12-Dioxatetracyclo[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]dodeca-4,9-dien-2,7-dicarbonyldichlorid (5)*: Zu einer aus 1.14 g (10.0 mmol) **1** und 4.16 g (20.0 mmol)  $\text{PCl}_5$  bereiteten Suspension von **2** in 100 ml  $\text{CCl}_4$  wurden 1.36 g (20.0 mmol) Furan gegeben. Man rührte 6 h, stoppte den Argonstrom, gab weitere 1.36 g (20.0 mmol) Furan hinzu und rührte noch einmal 5 d bei Raumtemp. Man filtrierte und zog Lösungsmittel,  $\text{POCl}_3$  und überschüssiges Furan im Rotavapor ab. Es verblieben 2.35 g (81%) Rohprodukt. Umkristallisieren aus Petrolether lieferte 1.38 g (47%) farblose Kristalle, Schmp.  $115^{\circ}\text{C}$ . – IR (KI):  $1800\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.35$  (s, 4H, 1-, 3-, 6-, 8-H), 6.80 (s, 4H, 4-, 5-, 9-, 10-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 85.53$  (C-1, -3, -6, -8), 110.19 (C-2, -7), 141.18 (C-4, -5, -9, -10), 143.45 (C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4$  (286.9) Ber. C 50.18 H 2.78 Gef. C 49.87 H 2.53

*anti,anti-11,12-Dioxatetracyclo[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]dodeca-4,9-dien-2,7-dicarbonsäureanhydrid (6)*: Zu einer Lösung von 2.35 g **5** (Rohprodukt) in 100 ml  $\text{CCl}_4$  tropfte man 50 ml einer Pufferlösung aus 1.00 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und 1.18 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und rührte 5–6 h bei Raumtemp. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Ether ausgeschüttelt und das Lösungsmittel nach Trocknen im Rotavapor abgezogen. Man erhielt so 1.39 g (60%) Anhydrid **6** als farblose Kristalle, Schmp.  $186^{\circ}\text{C}$ . – IR (KI): 1780,  $1850\text{ cm}^{-1}$  (Anhydrid). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.30$  (s, 4H, 1-, 3-, 6-, 8-H), 6.75 (s, 4H, 4-, 5-, 9-, 10-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ): 73.48 (C-2, -7), 82.13 (C-1, -3, -6, -8), 141.06 (C-4, -5, -9, -10), 171.73 (C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5$  (232.0) Ber. C 62.06 H 3.47 Gef. C 62.39 H 3.23

Aufarbeiten der wäßrigen Phase durch Ansäuern und Ausethern lieferte geringe Mengen der sich von **5** ableitenden Dicarbonsäure.

*syn,anti-1,3,6,8-Tetramethyl-11,12-dioxatetracyclo[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]dodeca-4,9-dien-2,7-dicarbonsäureanhydrid (8)*: Man versetzte eine Suspension von 1.14 g **1** (10.0 mmol) und 4.16 g  $\text{PCl}_5$  mit 1.44 g (15.0 mmol) 2,5-Dimethylfuran. Nach 6stdg. Rühren (3 h Raumtemp., 3 h  $40^{\circ}\text{C}$ ) tropfte man zur Hydrolyse des  $\text{POCl}_3$  innerhalb von 30 min 4.80 g KOH in 60 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu. Um eine Verseifung des gebildeten Monoaddukts **7** zu verhindern, wurde die neutrale wäßrige Phase abgetrennt. Zu der  $\text{CCl}_4$ -Phase gab man weitere 15 mmol Dimethylfuran und rührte die Lösung noch einmal 5 d bei  $40^{\circ}\text{C}$  mit einer aus 5.0 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und 6.5 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 80 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bereiteten Pufferlösung. Nach Trennung der Phasen, zweimaligem Ausschütteln der wäßrigen

Schicht mit Ether, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels verblieben 1.48 g (51%) rohes Bisaddukt **8**. Umkristallisieren aus Petrolether lieferte 980 mg (34%) **8** in farblosen Kristallen, Schmp. 167 °C. – IR (KI): 1770, 1830  $\text{cm}^{-1}$  (Anhydrid). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.35 (s, 2H, 4-, 5-H), 6.47 (s, 2H, 9-, 10-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.09$  ( $\text{CH}_3$ ), 16.53 ( $\text{CH}_3$ ), 79.23, 86.41, 88.97, 139.40, 143.93, 169.40 (C=O).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (288.1) Ber. C 66.62 H 5.59 Gef. C 66.77 H 5.47

*syn, anti-1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethyl-11,12-dioxatetracyclo[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]dodeca-4,9-dien-2,7-dicarbonsäureanhydrid (9)*: Darstellung wie bei **8**: Rohausb. 2.10 g (61%), Reinausb. 880 mg (26%) farblose Kristalle (aus Ether), Schmp. 183 – 184 °C. – IR (KI): 1765, 1825  $\text{cm}^{-1}$  (Anhydrid). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 6H), 1.62 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.90 (s, 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.53$  ( $\text{CH}_3$ ), 11.60 ( $\text{CH}_3$ ), 14.25 ( $\text{CH}_3$ ), 15.62 ( $\text{CH}_3$ ), 79.96, 87.34, 89.24, 140.60, 144.32, 169.50 (C=O).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (344.1) Ber. C 69.72 H 7.03 Gef. C 69.71 H 6.95

Ansäuern der wäßrigen Phasen lieferte geringe Mengen der den Monoaddukten entsprechenden Dicarbonsäuren.

<sup>1)</sup> O. Diels und W. E. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 1173 (1938).

<sup>2)</sup> R. N. Mc Donald und R. A. Krueger, J. Org. Chem. **28**, 2542 (1963).

<sup>3)</sup> G. Maier und W. A. Jung, Tetrahedron Lett. **1980**, 3875.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke und H. Hopf, Chem. Ber. **111**, 523 (1978); G. Weber, K. Menke und H. Hopf, Angew. Chem. **91**, 517 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 483 (1979). – <sup>4b)</sup> W. Sucrow und F. Lübbe, Angew. Chem. **91**, 157 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 149 (1979).

<sup>5)</sup> Dasselbe ist bei der Umsetzung von Dimethylfuran mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester gefunden worden: J. D. Slee und E. Le Goff, J. Org. Chem. **35**, 3897 (1970). Bezüglich weiterer Literatur über die Addition von Acetylendicarbonsäure und seinem Dimethylester an Furan vgl. Fußnote<sup>6)</sup> in Lit. <sup>3)</sup>.