

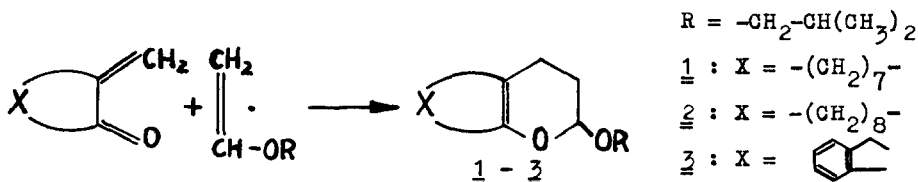
ÜBER DEN VERLAUF DER THERMISCHEN ADDITION VON VINYLÄTHERN AN α -METHYLEN-KETONE

M. Mühlstädt und G. Müller

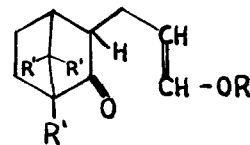
Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 12 January 1968)

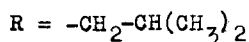
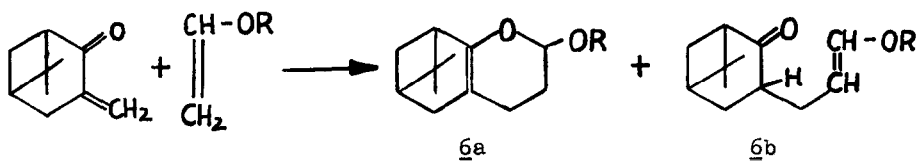
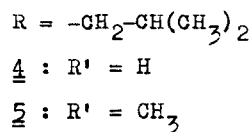
Wie bereits beschrieben (1), reagieren 2-Methylen-cycloalkanone-(1) mit Vinyläthern zu bicyclischen Dihydropyranen. Analog verlaufen die Umsetzungen der 2-Methylen-cycloalkanone-(1) der Ringgröße C_9 und C_{10} und des 2-Methylen-indanons-(1), deren Cycloaddukte 1 - 3 in Tabelle 1 aufgeführt sind.



Hingegen führte die Reaktion von Vinyläthern mit 3-Methylen-norcampher bzw. 3-Methylen-campher nicht zu den entsprechenden 1,4-Cycloaddukten (vgl. hierzu Lit. (2)). Den Reaktionsprodukten schreiben wir auf Grund spektroskopischer Untersuchungen die offenkettigen Enolätherstrukturen 4 und 5 zu. Die isolierten Enolätherfraktionen (s. Tab. 1) sind Gemische aus cis- und trans-Isomeren, wobei das NMR-Spektrum von 4 außerdem auf ein Gemisch der exo- und endo-Form hinweist.



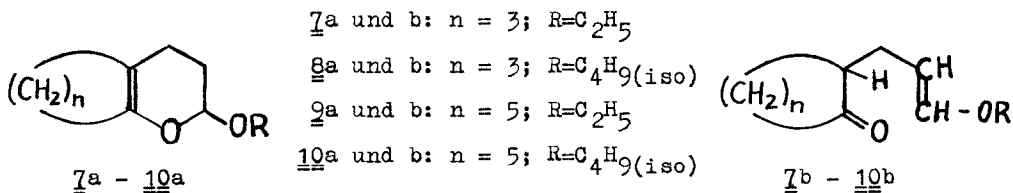
Die thermische Addition von Isobutyl-vinyl-äther an 3-Methylen-nopinon lieferte nebeneinander Dihydropyran 6a und Enoläther 6b (vgl. Tab. 1).



Diese Beobachtungen warfen folgende Fragen auf: Stellen die offenkettigen Enoläther Vorstufen oder Sekundärprodukte der Dihydropyrane dar, oder entstehen sie in einer echten Konkurrenzreaktion?

Eine primäre Bildung von offenkettigen Enoläthern könnte als substituierende Addition der Vinyläther an die α -Methylenketone (analog ihrer Addition an Azodicarbonester (3)) aufgefaßt werden. Der nachfolgende Ringschluß, möglicherweise über die Enolform verlaufend, würde zu den Dihydropyranen führen und dadurch eine Dien-Synthese zwischen α -Methylenketon und Vinyläther vortäuschen. Bei bicyclischen Systemen vom Typ des 3-Methylen-norcamphers unterbliebe die Cyclisierungsreaktion wegen ungünstiger Spannungsverhältnisse in der Dihydropyranstruktur, da nach E. W. Garbisch (4) der Ausbildung einer endo-Doppelbindung in der Bicyclo-(2.2.1)-heptan-Reihe eine hohe Bindungswinkeldeformationsspannung entgegensteht. - Andererseits ist bekannt, daß γ, δ -ungesättigte Carbonylverbindungen aus der thermischen Ringaufspaltung 2-substituierter Dihydropyranerivate hervorgehen können (5, 6).

Zur Klärung dieses Problems prüften wir zunächst, ob auch in den Reaktionsprodukten der 2-Methylen-cycloalkanone-(1) mit Vinyläthern offenkettige Enoläther, die 4 bzw. 5, 6b analog sind, neben den Dihydropyranprodukten enthalten sind. Tatsächlich ließen sich bei den Umsetzungen mit 2-Methylen-cyclopentanon-(1) und -heptanon-(1) neben den Dihydropyranen 7a - 10a die offenkettigen Isomeren 7b - 10b als höher siedende, farblose Flüssigkeiten isolieren.



Die Trennung in Dihydropyran- und Enolätherfraktion gelang durch wiederholte Fraktionierung in Kombination mit der Säulenchromatographie (Al₂O₃ Akt. III, n-Hexan). Vorteilhaft ist die Verwendung von Äthyl-vinyl-äther als Dienophil, da die niedrigeren Siedepunkte der Reaktionsprodukte die destillative Aufarbeitung und gaschromatographische Reinheitsprüfung erleichtern. Da sich die Bedingungen für die im Autoklaven ausgeführten Additionsreaktionen nicht genau reproduzieren ließen, variierten die Verhältnisse der Ausbeuten an 7a - 10a und 7b - 10b und sind somit nur von präparativem Interesse.

Die gaschromatographische Prüfung der Enolätherfraktion 7b zeigte zwei

Komponenten im Verhältnis 59 : 41 an, was cis- und trans-Isomere vermuten ließ. Den Strukturbeweis für 7b - 10b lieferten wiederum spektroskopische Untersuchungen. So zeigten die IR-Spektren eine unkonjugierte Carbonylbande bei 1715 cm^{-1} (9b, 10b) bzw. 1740 cm^{-1} (7b, 8b), olefinständige Wasserstoffatome (3035 cm^{-1}), eine C=C-Bande (1660 cm^{-1}) und eine Enoläthergruppierung zwischen 1100 und 1225 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum von 7b (CS_2 , 100 MHz, VARIAN-HA-100) gestattete sowohl die Strukturzuordnung als auch die Bestimmung des cis-trans-Isomerenverhältnisses. Das Spektrum zeigt folgende Protonensignale und Kopplungskonstanten: CH_3^a , Triplet $\delta = 1,14\text{ ppm}$; 5-Ringprotonen und CH_2^e , breites Multiplett mit Zentrum bei $1,90\text{ ppm}$; CH_2^b -O des trans-Isomeren, Quartett $\delta = 3,51\text{ ppm}$; CH_2^b -O des cis-Isomeren, Quartett $\delta = 3,62\text{ ppm}$;

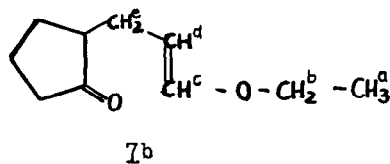
H^d des cis-Isomeren, Dublett $\delta = 4,11\text{ ppm}$

($J = 6,3\text{ Hz}$), das weiterhin in zwei Triplets ($J = 7,3\text{ Hz}$) aufgespalten ist; H^a

des trans-Isomeren, Dublett $\delta = 4,44\text{ ppm}$ ($J = 12,5\text{ Hz}$), das in zwei Triplets ($J = 7,3\text{ Hz}$) aufgespalten ist; H^o des cis-Isomeren, Dublett $\delta = 5,79\text{ ppm}$ ($J = 6,3\text{ Hz}$),

welches ebenfalls in zwei Triplets ($J = 1,3\text{ Hz}$) aufgespalten ist; H^o des trans-

Isomeren, Dublett $\delta = 6,04\text{ ppm}$ ($J = 12,5\text{ Hz}$), dessen Aufspaltung in zwei Triplets durch die Allylprotonen nur angedeutet ist. Die Integration der olefinischen Protonen ergab ein cis-trans-Verhältnis von 58 : 42, das mit dem gaschromatographisch bestimmten Verhältnis innerhalb der Fehlergrenze gut übereinstimmt.



Zur chemischen Charakterisierung der offenkettigen Enoläther dienten vorwiegend die Bis-p-nitrophenylhydrazone der zugrunde liegenden α -Ketoaldehyde. Die Mischschmelzpunkte mit den aus den Dihydropyranen dargestellten Carbonylderivaten zeigten keine Depression. (Tab. 1)

Beim Erhitzen der bicyclischen Dihydropyran 7a - 10a bzw. der offenkettigen Enoläther 7b - 10b in abs. Dekalin oder Cyclohexylbenzol auf Temperaturen zwischen 170 und 235° C beobachteten wir eine gegenseitige Umwandlung. Diese thermische Isomerisierung führte zu einem Gleichgewicht, dessen Lage für das Isomerenpaar 7a und 7b gaschromatographisch (VIRUS 400 C , 1 m Säule von 10% SE 30 auf Sterchamol) bestimmt wurde. Das Gleichgewichtsgemisch bei $190 - 195^\circ$ in Dekalin bestand aus 30% Dihydropyran 7a, 30% trans- und 40% cis-Enoläther 7b (Fehler $\pm 3\%$). Im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung blieb das Verhältnis cis- zu trans-Enoläther innerhalb der Fehlergrenze konstant.

Tabelle 1

 Reaktionsprodukte der thermischen Addition von Vinyläthern an
 α -Methylenketone

Reaktions- produkte	Ausbeute*	Siedepunkte	n_D^{20}	Schmelzpunkte der Carbonylderivate**
<u>1</u>	45 %	85-88°/0,2 mm	1,4731	-
<u>2</u>	65 %	92-93°/0,15 mm	1,4870	Bis-NPh: 205 - 207°
<u>3</u>	30 %	chromatograph.	1,5004	Bis-NPh: 196 - 196,5°
<u>4</u>	45 %	95-97°/0,2 mm	1,4826	-
<u>5</u>	26 %	105-110°/0,2 mm	1,4890	-
<u>6a</u>	41 %	95-96°/0,4 mm	1,4772	Bis-DNPh: 183 - 185°
<u>6b</u>	19 %	120-122°/0,6 mm	1,4865	Bis-DNPh: 183 - 185°
<u>7a</u>	19 %	89-91°/14 mm	1,4758	Bis-NPh: 156 - 157°
<u>7b</u>	17 %	48-51°/0,15 mm	1,4713	Bis-NPh: 156-157°
<u>8b</u>	19 %	59-61°/0,12 mm	1,4712	Bis-NPh: 156 - 157°
<u>9a</u>	36 %	52-55°/0,25 mm	1,4811	Bis-NPh: 170 - 171°
<u>9b</u>	12 %	76-78°/0,15 mm	1,4808	Bis-NPh: 170 - 171°
<u>10b</u>	18 %	86-89°/0,18 mm	1,4782	Bis-NPh: 170 - 171°

* bezogen auf eingesetzte α -Methylenketone

** NPh = p-Nitrophenylhydrazon

DNPh = 2,4-Dinitrophenylhydrazon

Zur Beantwortung der Frage nach dem Primärprodukt verfolgten wir die Produktenbildung in Abhängigkeit von der Zeit. Hierzu setzten wir 2-Methylen-cyclopentanon-(1) und Äthyl-vinyl-äther in Dekalin bei zwei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Reaktionszeiten in Bombenrohren um. Die Produkthenzusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse der zwei Versuchsreihen zeigt Tabelle 2.

Diese Ergebnisse erlauben folgende Schlußfolgerungen: Das Primärprodukt der thermischen Addition von Vinyläthern an 2-Methylen-cycloalkanone-(1) ist das Dihydropyranderivat. Dieses wandelt sich bei Temperaturen über 170° bis zum erreichten Gleichgewicht in den offenkettigen Enoläther um. Die Gleichgewichtslage dürfte auf Grund bisheriger Beobachtungen von Spannungsverhältnissen im (dem Dihydropyran) angegliederten Ring abhängig sein. Da wir bei der Umsetzung des 3-Methylen-norcamphers bzw. 3-Methylen-camphers

mit Isobutyl-vinyl-äther im Autoklaven die Dihydropyran-derivate nicht beobachteten und die Zeitabhängigkeit der Produktbildung bisher nicht untersuchten, bleibt ein derartiger Reaktionsverlauf für die bicyclischen α -Methylenketone hypothetisch.

Tabelle 2

Zeitliche Verfolgung der Produktzusammensetzung ^{†)} bei der Umsetzung von 2-Methylen-cyclopentanon mit Vinyl-äthyl-äther

Reaktionszeit [Min.]	170° C			230° C			
	2-Methylen- cyclopentanon-(1) [%]	Dihydro- pyran <u>7a</u> [%]	Enol- äther <u>7b</u> [%]	2-Methylen- cyclopentanon-(1) [%]	Dihydro- pyran <u>7a</u> [%]	Enoläther <u>7b</u> cis trans [%] [%]	
5	75	25	-	55	41	4	
10	68	32	-	43	50	7	
20	56	44	-	29	52	11	8
40	53	47	-	10	30	34	26
120	35	62	3	-	29	40	31

^{†)} Fehler \pm 3 %

Literaturverzeichnis

- (1) M. Mühlstädt und G. Müller, Tetrahedron Letters 1966, 5321
- (2) K. Alder und A. Grell, Chem. Ber. 89, 2198 (1956)
- (3) R. Huisgen und H. Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960)
- (4) E. W. Garbisch, Jr., J. Amer. chem. Soc. 87, 505 (1965)
- (5) C. W. Smith, D. G. Norton und S. A. Ballard, J. Amer. chem. Soc. 74, 2018 (1952)
- (6) G. Opitz und H. Holtmann, Liebigs Ann. Chem. 684, 79 (1965)