

DARSTELLUNG EINIGER DIALKYLSUBSTITUIERTER VINYLENCARBONATE UND IHRE PHOTOSENSIBILISIERTE CYCLOADDITION AN ÄTHYLEN

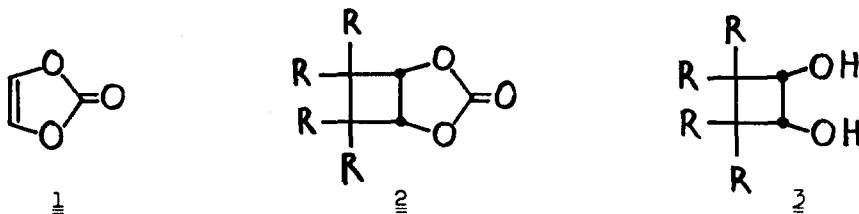
H.-M. Fischler, H.-G. Heine und W. Hartmann <sup>†</sup>

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,

D-4150 Krefeld-Uerdingen

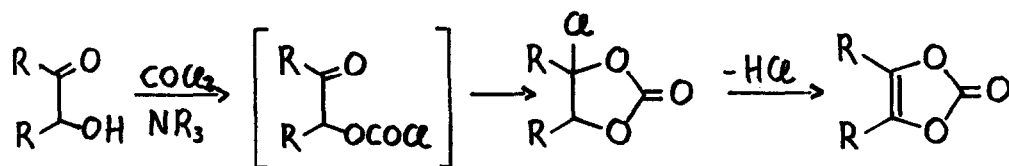
(Received in Germany 13 March 1972; received in UK for publication 17 March 1972)

Untersuchungen zur Photochemie von Vinylencarbonat (1) haben gezeigt, daß 1 photosensibilisiert an zahlreiche Olefine zu Cyclobutanderivaten 2 addiert <sup>1,2</sup>). Hydrolyse von 2 führt zu den bis dahin wenig bekannten sek. Cyclobutan-cis-diolen-(1.2) 3, die ihrerseits wertvolle Ausgangsverbindungen für Synthesen in der Cyclopropan- und Cyclobutanreihe sind <sup>2,3</sup>).



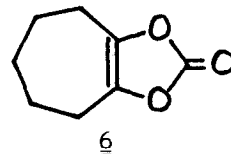
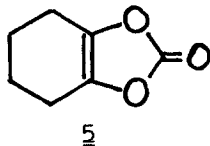
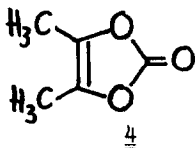
Im Hinblick auf einen einfachen Zugang zu tert. Cyclobutan-cis-diolen-(1.2) haben wir einige alkylsubstituierte Vinylencarbonate synthetisiert und ihre photosensibilisierte Cycloaddition an Äthylen durchgeführt.

Die Carbonate 4 - 6 werden durch Phosgenierung <sup>4)</sup> der jeweiligen Acyloine in Gegenwart einer tert. Base gemäß folgendem allgemeinen Schema dargestellt:



So führt die Umsetzung von Acetoin mit Phosgen und N.N-Dimethylanilin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $5-10^\circ$  zu einem Gemisch stereoisomerer  $\alpha$ -Chlorcarbonate, das bei  $160^\circ$  unter HCl-Abspaltung in einer Ausbeute von 72 % (bez. auf Acetoin) Dimethylvinylencarbonat (4) vom Schmp.  $79-80^\circ$  ergibt. Analog erhält man zu 77 % Tetramethylenvinyl-

lencarbonat (5) (Schmp. 40-41°) sowie zu 81 % Pentamethylenvinylencarbonat (6) vom Schmp. 46-47°. Die Struktur <sup>5)</sup> der neuen Carbonate folgt aus der kat. Hydrierung (Pd/C; 15 at) und Hydrolyse zu den bekannten cis-Diolen-(1.2) <sup>6-8</sup>.



Belichtet <sup>9)</sup> man eine Lösung von 4 (15 g) in Aceton (200 ml) unter Durchleiten von Äthylen 48 Stdn. bei -65°, so erhält man in 20 proz. Ausbeute das Oxetan 7 und zu 70 % das Cycloaddukt 8. Analog entstehen bei Belichtung von 5 bzw. 6 die Carbonate 9 (53 %) bzw. 10 (46 %) sowie undefinierte Produkte, die die Isolierung der Cycloaddukte schwierig machen. Die Nebenreaktionen unterbleiben dagegen, wenn man Dicyclopropylketon als Sensibilisator und Toluol als Lösungsmittel verwendet <sup>10)</sup>. Unter diesen Bedingungen werden bei nahezu quantitativen Umsätzen (80-100 stdg. Bestrahlung) 8 - 10 in hohen Ausbeuten erhalten (s. Tab.).

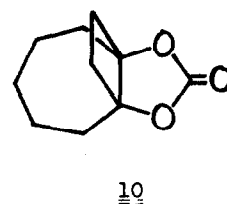
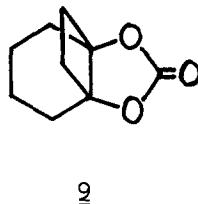
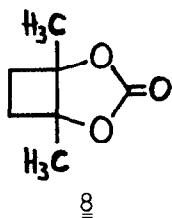
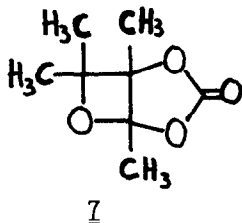
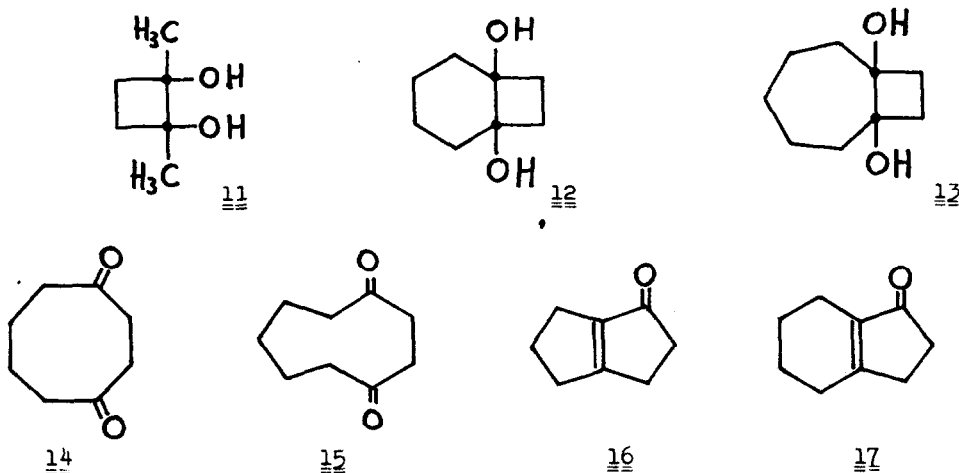


Tabelle: Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und IR-spektroskopische Daten der Cycloaddukte 7 - 10 sowie der cis-Diole 11 - 13

	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/Torr)	Ausbeute (%)	IR (CCl <sub>4</sub> ): ν <sub>CO</sub>	ν <sub>OH</sub> (cm <sup>-1</sup> )
<u>7</u>	39-40		20	1830	
<u>8</u>	135		95	1790	
<u>9</u>	61-62	80-82/0.2	90	1820	
<u>10</u>	88-90	100-103/0.2	87	1815	
<u>11</u> 14 <sup>3)</sup>	34-35	65-68 /0.2	92		3410, 3550, 3620
<u>12</u>	70-71	71-73 /0.2	90		3400, 3555, 3605
<u>13</u>	24-25	75 /0.2	94		3400, 3550, 3610

Die Konstitution <sup>5)</sup> der Cycloaddukte 7 <sup>11)</sup> sowie 8 - 10 folgt aus den IR-Spektren, die die für gesättigte Fünfringcarbonate charakteristischen CO-Banden <sup>12)</sup> aufweisen.

In Übereinstimmung mit der Strukturzuordnung ergibt die Hydrolyse (2n KOH; 50 % Methanol, 30°) von 8 das Diol 11 <sup>3)</sup>, das mit einer durch Grignard-Reaktion von Cyclobutandion-(1.2) bereiteten Probe <sup>3)</sup> identisch ist; entsprechend erhält man aus 9 bzw. 10 die interessanten bicyclischen cis-Diole 12 und 13.



Die Glykolspaltung von 12 bzw. 13 mit KJO<sub>4</sub> in Wasser bei 20° liefert 14 <sup>13)</sup> (Schmp. 56-57°) bzw. das bisher unbekannte Cyclononandion-(1.4) (15) vom Schmp. 53-54°. Beide Diketone wurden durch transannulare Aldolkondensation zu 16 <sup>13)</sup> bzw. 17 <sup>14)</sup> charakterisiert. Im Gegensatz zu Literaturangaben <sup>3)</sup>, wonach 11 beim Erhitzen ab 90° Pinakolinumlagerung erleidet, finden wir, daß dieses Diol bis 230° stabil ist. Gleichartiges Verhalten zeigen auch die Glykole 12 und 13.

#### Literaturvenzeichnis:

+ ) Anfragen sind an diesen Autor zu richten.

- 1) W. Hartmann u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967);  
W. Hartmann, Chem. Ber. 101, 1643 (1968).
- 2) W. Hartmann, H.-M. Fischler u. H.-G. Heine,  
Tetrahedron Letters 1972, 853.

- 3) J.-M. Conia u. J. L. Barnier,  
Tetrahedron Letters 1971, 4981.
- 4) DBP 1 031 800, Schering AG, 1958,  
Erf.: H. Pfeiffer u. K.-H. Pawlowski, C. A. 54, 19715 e (1960);  
DAS 1 044 104, Schering AG, 1958,  
Erf.: H. Pfeiffer, C. A. 55, 4533 h (1961).
- 5) Sämtliche neuen Verbindungen sind durch zufriedenstellende  
Elementaranalysen und NMR-Spektren belegt.
- 6) C. E. Wilson u. H. J. Lucas,  
J. Amer. chem. Soc. 58, 2396 (1936).
- 7) S. Winstein u. R. E. Buckles,  
J. Amer. chem. Soc. 64, 2780, 2787 (1942).
- 8) L. N. Owen u. G. S. Saharia,  
J. chem. Soc. [London] 1953, 2582.
- 9) Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W, Tauchlampenapparatur mit Quarzschacht.
- 10) Als einzige identifizierbare Nebenprodukte bilden sich - auch bei Belichtung  
in Aceton - die Cyclodimeren (Stereoisomengemische, Ausbeute  $< 1\%$ ) von  
4 - 6. Auf die gezielte Darstellung dieser Produkte und ihre Charakteri-  
sierung werden wir in der ausführlichen Mitteilung eingehen.
- 11) NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  8.37 (3 H), 8.50 (3 H) u. 8.57 (6 H).
- 12) J. L. Hales, J. I. Jones u. W. Kynaston,  
J. chem. Soc. [London] 1957, 618.
- 13) A. C. Cope, S. W. Fenton u. C. F. Spencer,  
J. Amer. chem. Soc. 74, 5884 (1952).
- 14) W. S. Johnson, C. E. Davis, R. H. Hunt u. G. Stork,  
J. Amer. chem. Soc. 70, 3021 (1948).