

EIN AUFFALLEND THERMOSTABILES „PUSH-PULL“-SUBSTITUIERTES ALLEN

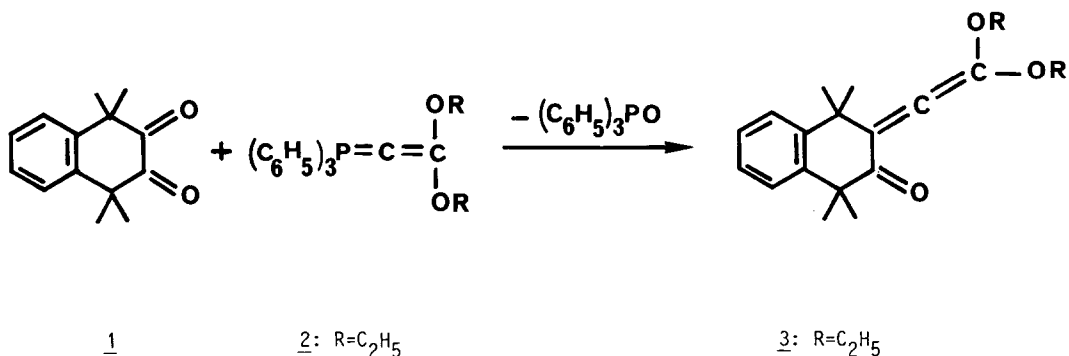
Rolf W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

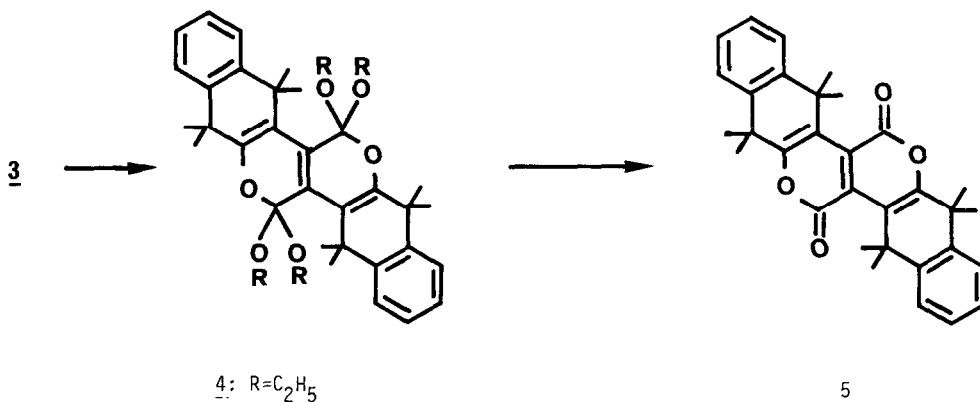
(Received in Germany 1 October 1975; received in UK for publication 21 October 1975)

Die Dimerisierung von Allenen in einer [2+2]-Cycloaddition¹⁾, die zu 1.2-Bis(methylen)cyclobutan-Derivaten führt, ist hinreichend bekannt. Weit weniger untersucht sind Allendimerisierungen, die unter Beteiligung der Substituenten ablaufen. Für das 1.2.4-Pentatrien (Vinylallen) wurde erst kürzlich gezeigt²⁾, daß es bei 170°C zu mindestens sieben C₁₀H₁₂-Kohlenwasserstoffen, darunter 1.2.5.6-Tetrahydronaphthalin, dimerisiert. Das „push-pull“-substituierte 4-(2.2-Diäthoxyvinyliden)-2.2.5.5-tetramethyltetrahydrofuran-3-on kann nur in Form seines Dimeren, eines substituierten Hexahydro-tetraoxaindeno[5.4-e]indens isoliert werden, während das analoge 2-(2.2-Diäthoxyvinyliden)-3.3.5.5-tetramethylcyclopentanon erst beim Erhitzen dimerisiert³⁾. Im folgenden wird über die Synthese des überraschend thermostabilen 2-(2.2-Diäthoxyvinyliden)-1.1.4.4-tetramethyltetralons (3) und einige seiner Reaktionen berichtet.

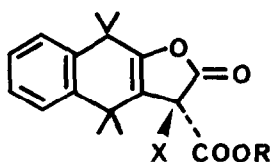
Bei der Umsetzung des 1.1.4.4-Tetramethyltetralons (1) mit 2.2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (2)^{1a)} entsteht in einer Wittig-Reaktion unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid das Allen 3.



Selbst nach längerem Erhitzen auf über 100°C bildet sich bei diesem Allen nur wenig des hexacyclischen Dimeren 4, das nach dem Kochen in Eisessig leicht in Form des sehr stark fluoreszierenden kondensierten α -Pyrons 5 isoliert werden kann.



In n-Hexan gelöst setzt sich das Allen 3 mit Phosgen in exothermer Reaktion um. Abdampfen des Lösungsmittels und anschließende Kurzwegdestillation (ca. 120°C/0.1 Torr) ergeben als erste isolierbare Verbindung das aus Methylenchlorid/Methanol in glänzenden Schuppen kristallisierende tricyclische α -Chlorlacton 6. Tropft man sofort nach dem Einleiten des Phosgens absolutes Äthanol zu, destilliert, chromatographiert (Kieselgel/Benzol) und kristallisiert aus Methylenchlorid/n-Hexan um, so erhält man das entsprechende α -Äthoxylacton 7. Kochen von 6 in Äthanol/Salzsäure bzw. Wasser/Trifluoressigsäure liefert schließlich die Hydroxylactone 8 und 9.



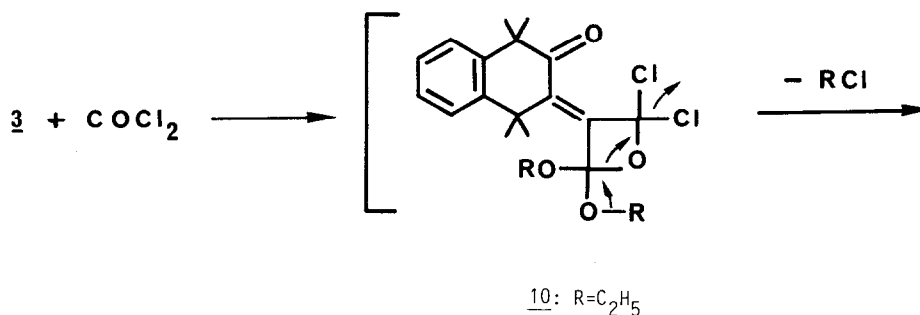
6: X=Cl; R=C₂H₅

7: X=OC₂H₅; R=C₂H₅

8: X=OH; R=C₂H₅

9: X=OH; R=H

Wir nehmen an, daß das Allen 3 mit Phosgen in einer [2+2]-Cycloaddition zunächst das 1:1 Addukt 10 bildet, das dann unter Abspaltung von Äthylchlorid spontan über das Keto-Säurechlorid

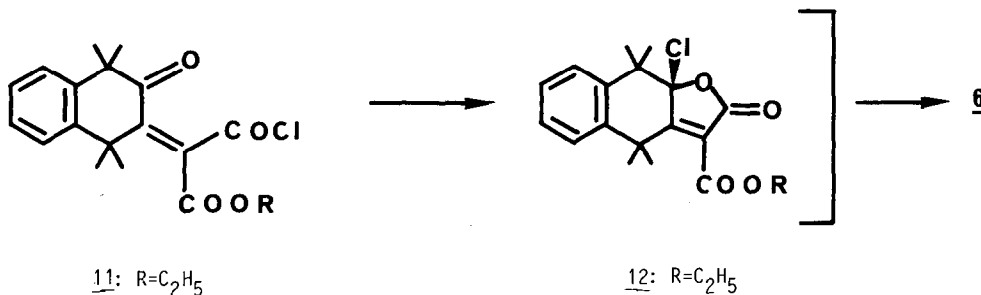
Tabelle 1. Daten der Verbindungen 3, 5, 6, 7, 8, 9, 13 und 14 [5].

Verb.	Ausb.(%)	Fp(°C)	IR(KBr, cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, τ -Werte, TMS intern, in CDCl_3)
<u>3</u>	61	50	1931, 1689 [a] 1282, 1235	8.73(6H,t); 8.54(6H,s); 8.51(6H,s); 6.38(4H,q); 2.74(4H,m).
<u>5</u>	1	296	1724, 1613	8.34(12H,s); 8.15(12H,s); 2.75(8H,m).
<u>6</u>	42	141	1790, 1738 1666, 1475	8.87(3H,s); 8.60(3H,t); 8.39(3H,s); 8.25(3H,s); 7.99(3H, s); 5.58(2H,q); 2.70(4H,m).
<u>7</u>	33	101	1775, 1743 1670, 1473	9.30(3H,t); 9.07(3H,s); 8.98(3H,t); 8.47(3H,s); 8.45(3H, s); 8.37(3H,s); 6.80(2H,m [b]); 5.90(2H,q); 2.85(4H,m); [c]
<u>8</u>	61	132	1763, 1748 1657, 1473	8.97(3H,s); 8.68(3H,t); 8.43(3H,s); 8.39(3H,s); 8.20(3H, s); 5.68(2H,q); 5.38(1H,s [d]); 2.70(4H,m).
<u>9</u>	67	191	1745 breit 1647, 1492	8.97(3H,s); 8.38(3H,s); 8.35(3H,s); 8.22(3H,s); 2.70(4H, m); 1.67(2H,s [d,e]); [f].
<u>13</u>	93	76	1735, 1712 1653, 1492	8.74(3H,t); 8.55(6H,s); 8.47(6H,s); 5.86(2H,q); 4.10(1H, s); 2.74(4H,m).
<u>14</u>	95	91	1709, 1443 1368, 1220	8.84(9H,t); 8.57(6H,s); 8.54(6H,s); 6.49(6H,q); 4.64(1H, s); 2.77(4H,m).

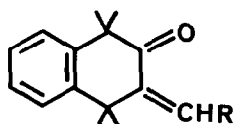
[a] Film (100%); [b] diastereotope Methylenprotonen; [c] in C_6D_6 ; [d] H-D-austauschbar;

[e] sehr breit; [f] in D_3CCOCD_3 .

11 in 12 übergeht⁴⁾. Durch thermische [1.3]-Halogenverschiebung entsteht schließlich das sehr gut kristallisierende α -Chlorlacton 6. Alle Versuche 11 oder 12 in Substanz zu isolieren waren bisher ohne Erfolg.



Die Umsetzung des Allens 3 mit Wasser oder absolutem Äthanol führt zum Ester 13 bzw. zum Orthoester 14. Die Strukturen aller hier neu dargestellten Verbindungen folgen eindeutig aus den in Tabelle 1 aufgeführten spektralen Daten.



$\underline{13}: R=COOC_2H_5$

$\underline{14}: R=C(OC_2H_5)_3$

Literaturverzeichnis und Fußnote:

- [1] a) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank u. J. P. Snyder, Chem. Ber., 106, 2601 (1973); b) T. L. Jacobs u. O. J. Muscio Jr., Tetrahedron Lett., 1970, 4829; c) E. V. Dehmlow u. G. C. Ezimora, Tetrahedron Lett., 1972, 1265.
- [2] H. Hopf, Nachr. Chem. Techn., 23, 235 (1975).
- [3] R. W. Saalfrank, Angew. Chem., 86, 162 (1974); Angew. Chem. internat. Edit., 13, 143 (1974).
- [4] a) S. Gabriel, Chem. Ber., 49, 1608 (1916); b) H. Simonis, Chem. Ber., 45, 1584 (1912); c) A. Kirpal, Chem. Ber., 60, 382 (1927).
- [5] Alle Verbindungen ergaben korrekte Werte bei der C,H-Analyse. In den Massenspektren trat jeweils die zu erwartende Molekül-Massenlinie auf.