

AKTIVIERUNG VON ACETYLENDICARBONSÄURE DURCH ÜBERFÜHRUNG IN GEMISCHTE ANHYDRIDE [1]

G. Maier \* und W. A. Jung

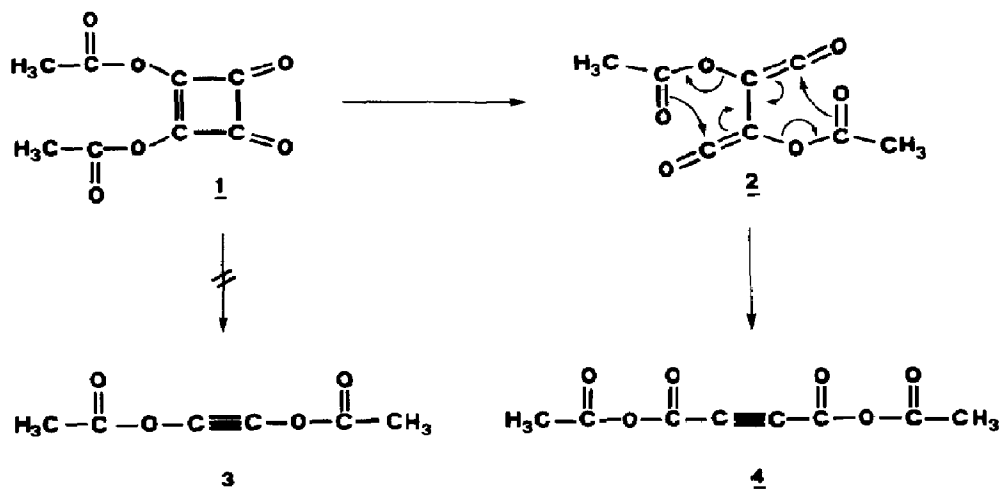
Institut für Organische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen

Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Abstract:

Mixed anhydrides from acetylenedicarboxylic acid and differently substituted acetic acids, accessible either by an unusual photoarrangement of type  $\underline{1} \rightarrow \underline{4}$  or by conventional means, are ideal candidates for Diels-Alder reactions.

In dem Wunsche, durch Decarbonylierung von Quadratsäure-Derivaten zu Indiolestern [2] vom Typ  $\underline{3}$  zu kommen, haben wir die Photochemie von Diacetylcyclobutendion  $\underline{1}$  [3] studiert. Während Bestrahlung von  $\underline{1}$  in Argon bei 10 K mit einer Hg-Niederdrucklampe zu einer totalen Zerstörung des Moleküls führt, wird in einer organischen Matrix (Me-

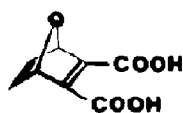


thylpropylether oder Diethylether/Tetrahydrofuran/Methylcyclohexan = 1 : 1 : 1) bei 77 K und in Lösung (Methylenchlorid) bei 195 K eine neue Spezies gebildet, die zur

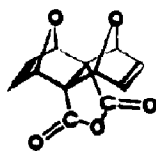
Polymerisation neigt, jedoch in Lösung unterhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  mehrere Wochen haltbar ist. Ihre spektralen Daten [  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$  :  $\delta = 2.30$ ;  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$  :  $\delta = 22.67$ ,  $75.11$ ,  $164.35$ ,  $164.65$ ;  $\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  :  $1735$  (m),  $1825$  (s);  $\text{MS}$  (NMR-Probe,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in der Eingangsschleuse verdampft):  $m/e = 198$  ( $\text{M}^+$ ),  $139$  ( $\text{M}^+$ -Acetatrest),  $97$  (139-Keten) ], die Adduktbildung mit Diphenylisobenzofuran und die nachstehend geschilderte unabhängige Synthese beweisen für das Photoprodukt Konstitution 4. Das Cyclobutendionderivat spaltet bei photochemischer Induktion demnach kein Kohlenmonoxid ab, sondern lagert - wahrscheinlich über das Diketen 2 [4] - in das gemischte Anhydrid 4 um.

Das unseres Wissens bisher nicht beschriebene gemischte Anhydrid 4 bietet sich als "aktivierte Acetylendicarbonsäure" [5] für Diels-Alder-Synthesen geradezu an. In der Tat reagiert photochemisch erzeugtes 4 nach orientierenden kinetischen Studien mit Cyclopentadien und Diphenylisobenzofuran rund hundertmal schneller als Acetylendicarbonsäuredimethylester.

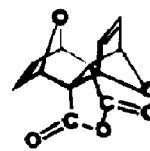
Umsetzung des Dikaliumsalzes von Acetylendicarbonsäure mit Acetylchlorid führt ebenfalls zu 4, wie ein Vergleich der spektralen Daten zeigt. Analoge Acylierung mit Trichloracetylchlorid oder Trifluoressigsäureanhydrid liefert die noch reaktiveren Dienophile 5 und 6. Diese Reagenzien sind vor allem dann von Vorteil, wenn die Additionspartner relativ reaktionsträge sind.

7

+

8

+

9

Für präparative Zwecke bietet sich die Durchführung der Diels-Alder-Synthese als Eintopfreaktion an, wie am Beispiel der Reaktion mit Furan [6] gezeigt sei: Man stellt aus dem wohlfeilen Monokaliumsalz der Acetylendicarbonsäure mit Kalilauge das Dikaliumsalz her, dampft zur Trockne ein, gibt Methylenchlorid, 16 Moläquivalente Acylierungsmittel und 4 Moläquivalente Dien zu und zieht nach 7-stündigem Kochen am Rückfluß (bei Verwendung der Säurechloride) oder 14-stündigem Rühren bei Raumtemperatur (im Falle von Trifluoressigsäureanhydrid) das Lösungsmittel und die überschüssigen Reagenzien ab. Man gibt Ether zu und neutralisiert mit Kalilauge bis zu einem pH = 5 - 6. Eindampfen der Etherphase und Reinigung des Rohprodukts durch Sublimation oder Chromatographie an Acetylcellulose gibt ein Gemisch der Anhydride 8 und 9 [7] (mit 4 : 28 %, Verh. 2 : 3; mit 6 = 66 %, Verh. 1 : 2). Ansäuern der wäßrigen Phase auf pH = 1 - 2 und analoge Aufarbeitung liefert Dicarbonsäure 7 (Schmp. 169°C; mit 4 : 41 %; mit 6 : 12 %).

Die Aktivierung der Dreifachbindung [10] läßt sich auch auf Propiolsäure übertragen. So führen 4.5-stündige Umsetzung ihres Natriumsalzes mit Acetylchlorid in Gegenwart von Cyclopentadien und anschließende Hydrolyse in 52-proz. Ausbeute zur Bicycloheptadien-1-carbonsäure [11]. Unter vergleichbaren Bedingungen ist mit Propiolsäureester nur wenig Addukt festzustellen.

Literatur:

- [1] Kleine Ringe, 32. Mitteilung. - 31. Mitteilung: T. Sayrac und G. Maier, Chem. Ber., im Druck. Vorliegende Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
- [2] Indiolether sind bekannt: a) L. Brandsma, E. Harryvan und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 1238 (1968); b) A. Messeguer, F. Serratos und J. Rivera, Tetrahedron Lett. 1973, 2895; c) F. Serratos, P. Solá, L. Vilarrasa und J. Font, Tetrahedron 31, 1315 (1975); d) M. A. Pericás und F. Serratos, Tetrahedron Lett. 1977, 4433, 4437; d) F. Serratos und F. Sales, ibid. 1979, 3329.
- [3] A. Treibs und K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. 699, 153 (1966).
- [4] Vermutlich verläuft die Photoumlagerung von Diethoxycyclobutendion in Gegenwart von Anilin zu Acetylendicarbonsäuredianilid (E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett. 1972, 1271) nach demselben Mechanismus.
- [5] Acetylendicarbonsäuredichlorid ist als schwer zugänglich und nicht leicht handhabbar beschrieben: O. Diels und W. E. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1173 (1938). Diese Angaben haben sich aber als nicht reproduzierbar erwiesen: R. N. Mc Donald und R. A. Krueger, J. Org. Chem. 28, 2542 (1963).
- [6] Reaktionen von Furan mit Acetylendicarbonsäure und seinem Dimethylester sind intensiv untersucht worden: a) K. Alder und O. Diels, Liebigs Ann. Chem. 490, 243 (1931); b) O. Diels und S. Olsen, J. prakt. Chem. 156, 285 (1940); c) J. Kallos und P. Delongchamps, Can. J. Chem. 44, 1239 (1966); d) J. De Slee und E. Le Goff, J. Org. Chem. 35, 3897 (1970); e) A. W. McCulloch, D. G. Smith und A. G. Mc Innes, Can. J. Chem. 51, 4125 (1973).
- [7] Die Ausbeuten sind bezogen auf eingesetztes Monokaliumsalz. Die Anhydride 8 (Schmp. 186°C) und 9 (Schmp. 171°C) sind formal Addukte von Furan an "Acetylendicarbonsäureanhydrid" [8]. Eine Trennung des Gemischs ist durch HPLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Diethylether = 95 : 5) möglich. 2,5-Dimethylfuran gibt mit 5 oder 6 in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer wechselnde Mengen an Monoaddukt (entsprechend 7; [9]) und anti-konfiguriertem Bisaddukt (entsprechend 9, Schmp. 167°C).
- [8] 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); siehe auch: W. Draber, Angew. Chem. 79, 51 (1967).
- [9] P. Vogel, B. Willhalm und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 52, 584 (1969).
- [10] Vergl. dazu auch den neuerdings bekannt gewordenen Acetylendicarbonaldehyd: A. Gorgues und A. Le Coq, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1979, 767, Tetrahedron Lett. 1979, 4825, 4829.
- [11] K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 525, 183 (1936).

(Received in Germany 30 July 1980)