Tetrahedron Letters No.37, pp. 3265-3268, 1970. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

CYCLOADDITIONEN MIT VINYLENCARBONAT

J. Daub und V. Trautz

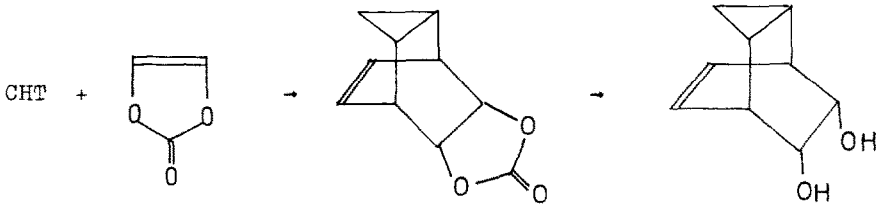
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Received in Germany 27 June 1970; received in UK for publication 9 July 1970)

Diels-Alder-Reaktionen mit Vinylencarbonat (I) eignen sich zur Darstellung cyclischer und polycyclischer Glykole (1). Cis-Glykole lassen sich wiederum leicht in Doppelbindungen überführen (2).

Im folgenden sind Reaktionen beschrieben von Vinylencarbonat mit Cycloheptatrien (CHT) und Cyclooctatetraen (COT).

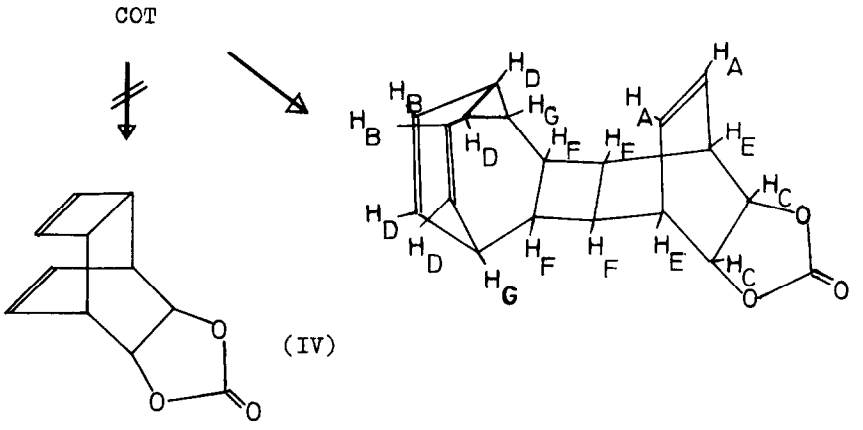
CHT bildet mit Vinylencarbonat (12 Stdn. 180°) das erwartete Diels-Alder-Produkt (II) (Sdp. $_{0.01}$ = 155-160°) in mäßiger Ausbeute. Die Struktur ergibt sich aus den spektroskopischen Daten: IR (KBr): C=O 1770 und 1785 cm^{-1}. NMR ($CDCl_3$): τ = 4.1 (q,2,Olefin-Protonen), 5.1 (t,2, -CH-O-Protonen), 6.6 (m,2, Brückenkopf-Protonen), 9.0 (m,2, Cyclopropan-Protonen), 9.6 (m,2, Cyclopropan-Protonen).



(I) (II) (III)

(II) läßt sich mit 20-proz. NaOH zu (III) (Schmp. 94-96°) verseifen.

Bei der Umsetzung von COT mit Vinylencarbonat (8 Stdn., 180°, Hydrochinon) entsteht nicht das erwartete Produkt (IV), sondern eine Verbindung (V) der Summenformel $C_{19}H_{18}O_3$ (Schmp. 229-230°).

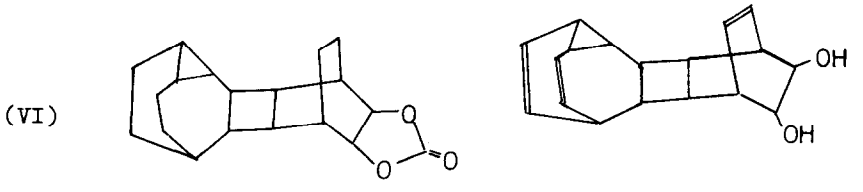


Durch spektroskopische Untersuchungen und durch Reaktionen konnte die Struktur (V) bewiesen werden.

Spektroskopische Daten von (V):

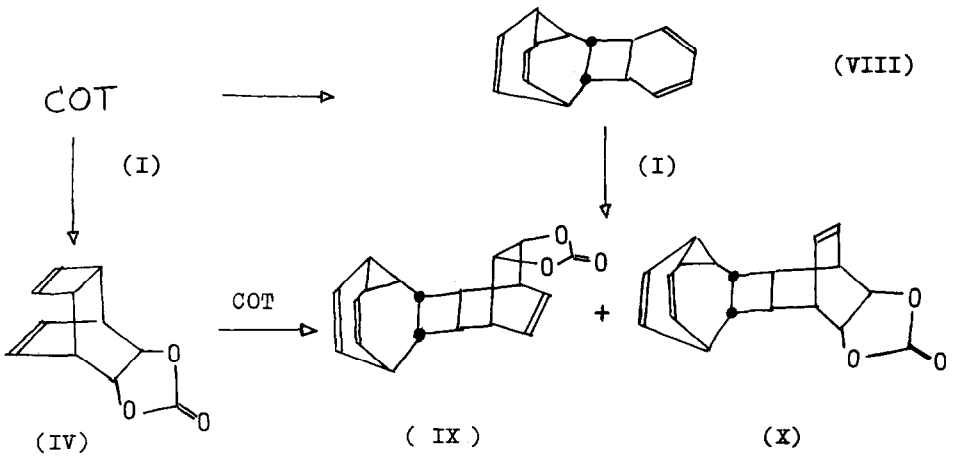
IR (KBr): C=O 1790 cm^{-1}. MS(3): m/e = 294.127 ($C_{19}H_{18}O_3$ = M), 232.124 ($C_{18}H_{16}$ = M- (CO_2 + H_2O), 231.117 ($C_{18}H_{15}$), 217.099 ($C_{17}H_{13}$), weitere Peaks: 208 ($C_{16}H_{16}$), 156 ($C_{12}H_{12}$), 130 ($C_{10}H_{10}$). NMR ($CDCl_3$, 25°): τ = 3.75 (q,2, H_A), 4.3 (m,2, H_B), 5.55 (t,2, H_C), 6.3 (m,4, H_D), 7.0 (m,2, H_E), 7.8 (m,4, H_F) 8.2 (m,2, H_G). Das NMR-Spektrum ist ähnlich dem verwandter Verbindungen (4). Außerdem zeigt es die charakteristische Temperaturabhängigkeit von Homotropilidenen. Bei -60° ist das Multiplett bei τ = 6.3 ppm verschwunden.

Folgende Reaktionen stehen mit (V) in Einklang. Bei der Hydrierung (PtO_2, C_2H_5OH, 3 Mol-H_2-Aufnahme) konnte eine Verbindung (Schmp. 174-176°) mit der vermutlichen Struktur (VI) isoliert werden. IR (KBr): C=O 1785 cm^{-1}. NMR ($CDCl_3$): τ = 5.4 (breites s,2, C<u>H</u>-O), 6.5-8.5 (m,20), 9.1 (breites s,2, Cyclopropan-Protonen). Verseifung (KOH, H_2O, C_2H_5OH) von (V) liefert (VII), (Schmp. 213-214°).



Zum Mechanismus:

Zwei Möglichkeiten können für den Reaktionsmechanismus diskutiert werden



Der Weg über das Dimere (VIII) (5) erscheint sehr wahrscheinlich. Die geringe Dienophilie von Vinylencarbonat erfordert Bedingungen, bei denen irreversibel (VIII) gebildet werden könnte (6). Aus sterischen Gründen sollten (IX) und (X) entstehen.

Die Reaktion könnte auch über (IV) ablaufen. Cyclobutene als gespannte cyclische Olefine haben dienophile Eigenschaften (7). Außerdem sind Diels-Alder-Reaktionen mit Derivaten des Tricyclo-(4.2.2.$0^{2.5}$)-deca-3.7.9-trien bekannt (7, 8). Über Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus werden wir ausführlich berichten.

Herrn Professor Bredereck danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik AG. danken wir für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

Literatur:

1. M.S.Newman, R.W.Addor, J.Am.Chem.Soc., 75, 1263 (1953)
   M.S.Newman, R.W.Addor, ibid., 77, 3789 (1955)
   R.Criegee, P.Becher, Chem.Ber., 90, 2516 (1957)
   T.I.Patton, U.S.Patent 2.857.434 (1958)
2. E.J.Corey, R.A.E.Winter, J.Am.Chem.Soc., 85, 2677 (1963)
3. Herrn Dr. Hess, Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, danken wir für die Aufnahme des Spektrums.
4. R.Merényi, J.F.Oth, G.Schröder, Chem.Ber. 97, 3150 (1964)
5. G.Schröder, Chem.Ber., 97, 3131 (1964)
6. G.Schröder, J.F.M.Oth, Angew.Chem., 79, 458 (1967)
7. C.D.Nenitzescu, M.Avram, I.G.Dinulescu, G.Mateescu, Ann., 653, 79 (1962)
   M.Avram, I.G.Dinulescu, G.D.Mateescu, C.D.Nenitzescu, Rev.Roum.Chim., 1968, 505
8. J.A.Elix, W.S.Wilson, R.N.Warrener, Tetrahedron Letters, 1970, 1837