

# Die Reaktion nach Diels—Alder zwischen Alkylcyclopentadienen und Dienophilen vom Acryl-Typ. II. Reaktionen mit Methylvinylketon

E. HOLBOVÁ und J. HRIVŇÁK

*Chemisches Institut der Komenskij-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 20. Juni 1968

In revidierter Form am 22. April 1969

Es wurde eine Synthese der bicyclischen Ketone durch eine Reaktion überwiegend der 1-Alkylcyclopentadiene mit Methylvinylketon durchgeführt. Durch die Gaschromatographie stellte man fest, daß das Addukt von 1-Äthylcyclopentadien mit Methylvinylketon ein Gemisch von *endo*- und *exo*-Isomeren des 1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens und 1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens ist. Die Identifikation der *endo* und *exo*-Isomere im Reaktionsgemisch geschah durch die Isomerisation unter Anwesenheit von Natriumäthoxid.

The synthesis of bicyclic ketones was effected by the reaction of mainly 1-alkylcyclopentadienes with methyl vinyl ketone. As was found by gas chromatography, the adduct of 1-ethylcyclopentadiene with methyl vinyl ketone is a mixture of *endo* and *exo* isomers of 1-ethyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptene and 1-ethyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptene. The *endo* and *exo* isomers in the reaction mixture were identified by isomerization in the presence of sodium ethoxide.

Es ist bekannt [1], daß die Reaktion nach Diels—Alder zwischen unsubstituiertem Cyclopentadien und Methylvinylketon unter Bildung von *endo*- und *exo*-Isomeren des 5-Acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens verläuft. Das *endo*-Isomer dieses Adduktes geht nach Erhitzen in einer Natriummethoxidlösung in absolutem Methanol in das *exo*-Isomer [2] über. Durch Gaschromatographie wurde festgestellt [3], daß die Retentionszeit des *exo*-5-Acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens im Vergleich zur Retentionszeit des *endo*-5-Acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens kürzer ist.

Die Herstellungsweise und Analyse der angewendeten Alkylcyclopentadiene wird in der Arbeit [4] beschrieben.

## Experimenteller Teil

### *Synthesen*

Das *endo*-, *exo*-1-Äthyl-5(6)-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten

In eine frisch zubereitete Lösung von 18,8 g (0,2 Mol) 1-Äthylcyclopentadien in 60 ml Äther werden unter Rühren 14,0 g (0,2 Mol) Methylvinylketon hinzugesetzt, der vor der Verwendung destilliert wurde. Die Reaktion wurde bei 25°C durchgeführt. Nach dem

Hinzufügen des Ketons wurde das Gemisch noch 1 Stunde lang bei derselben Temperatur gerührt und weitere 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit, die nach der Vakuumdestillation eine farblose Flüssigkeit sirupartiger Konsistenz mit einem intensiven Geruch liefert. Der Siedepunkt liegt bei 43–45°C/0,25 Torr. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 90%.

Auf dieselbe Weise wurden auch weitere bicyclische Ketone hergestellt, die in Tabelle 1 angeführt sind, wobei als Dienkomponente die folgenden Substanzen verwendet wurden: 1-Methyl-, 1-*tert.*-Butyl-, 1-Allylcyclopentadien und Isomerengemische von 1- und 2-*n*-Propyl-, 1- und 2-Isopropyl-, 1- und 2-*n*-Butyl-, 1- und 2-*sek.*-Butylcyclopentadien. Bei den angewendeten Isomerengemischen überwiegen bedeutend die 1-Alkylcyclopentadiene [4].

Tabelle 1

Die von den Addukten nach der Reaktion der Alkylcyclopentadiene mit Methylvinylketon erhaltenen Kennzahlen

Nr.	Alkylcyclopentadien	Summenformel	M	Berechnet/gefunden		Ausbeute [%]	Kp. [°C/Torr]	$n_D^{25}$
				% C	% H			
1	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150,22	79,95 79,49	9,39 9,42	87	81—85/10	1,4778
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	164,24	80,44 80,09	9,81 9,46	90	88—90/9 43—45/0,25	1,4740
3	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	178,27	80,85 80,55	10,17 10,11	90	102—106/10	1,4770
4	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	178,27	80,85 81,05	10,17 10,45	87	98—101/10	1,4788
5	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192,30	81,19 81,16	10,48 10,49	93	117—121/10	1,4781
6	<i>sek.</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192,30	81,19 81,47	10,48 10,28	90	79—83/1,3	1,4783
7	<i>tert.</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192,30	80,19 80,45	10,48 10,45	90	56—59/0,29	1,4803
8	Allyl	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	176,25	81,77 81,67	9,14 9,29	91	58—62/0,25	1,4810

### Isomerisierungsreaktion

In eine Lösung von 0,040 g Natriumäthoxid in 20 ml absoluten Äthanol werden 0,5 ml *endo*-, *exo*-1-Äthyl-5(6)-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten hinzugefügt. Das so entstandene Gemisch wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt.

### Analysen

Die Gaschromatogramme wurden mittels eines Perkin—Elmer-Chromatographen F II mit Flammenionisations-Detektor und mit Stickstoff als Trägergas erhalten. Es wurde mit einer Kapillarkolonne mit PEG 1540 (Perkin—Elmer) von 20 m Länge und 0,25 mm lichter Weite bei 110°C gearbeitet. Die Chromatogramme wurden durch Quadratur der Kurve quantitativ ausgewertet [5].

Die Brechungsindizes wurden mittels eines Abbé-Refraktometers der Firma Meopta (Prag) gemessen.

### Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion nach Diels—Alder zwischen Cyclopentadien und Methylvinylketon entstehen zwei Substanzen, und zwar das *endo*- und das *exo*-Isomer des Adduktes. Die Monosubstitution des Cyclopentadien-Ringes in der Position 1 und 2 ermöglicht die Bildung weiterer zwei Isomere des Adduktes, die sich voneinander nur durch die Lage der Acetylgruppe dem Substituenten am Bicyclohepten-Ring gegenüber unterscheiden. Verwendet man ein 1-substituiertes Cyclopentadien, wird die gegenseitige Lage der bereits erwähnten Gruppen 1,2 und 1,3 sein, wobei beide diese Isomere sowohl die *endo*- als auch die *exo*-Konfiguration haben können.

Die Zahl der Isomere des Adduktes erhöht sich also bei Anwendung eines 1- oder 2-substituierten Cyclopentadiens auf 4. Es ist klar, daß die quantitative Vertretung der einzelnen Isomere die Orientierung der Moleküle des Diens und des Dienophils vor der Diels—Alder-Reaktion bedingt. Von der Addition des 1-Alkylbutadiens mit Acrolein ist bekannt [1], daß ein Addukt entsteht, welches ein Gemisch von Isomeren des Cyclohexens darstellt, dessen Substituenten in den Stellungen 1,2 und 1,3 sind, wobei jedoch die 1,2-Form überwiegt.

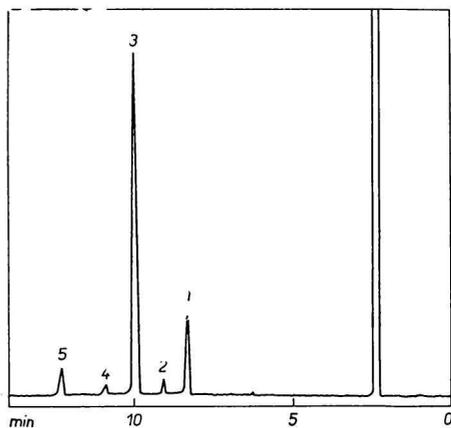
Von den durchgeführten Additionen haben wir hinsichtlich der Bildung von Isomeren unsere eingehendere Aufmerksamkeit der Reaktionsprodukten von 1-Äthylcyclopentadien mit Methylvinylketon gewidmet. Um die Zahl der entstandenen Isomere und ihr quantitatives Verhältnis zu ermitteln, haben wir dieses Produkt der gaschromatographischen Analyse unterzogen.

Am Chromatogramm sieht man (Abb. 1), daß durch die Reaktion im ganzen 5 Verbindungen entstehen. Den Substanzen 1 und 2 haben wir die *exo*-Konfiguration, den Substanzen 3 und 4 die *endo*-Konfiguration zugeordnet. Die Substanz 5 haben wir bisher nicht identifiziert. Die *exo*- und *endo*-Konfigurationen konnten wir den Isomeren auf Grund der Isomerisierungsreaktion des Reaktionsgemisches in Anwesenheit von Natriumäthoxid in absolutem Äthanol zuordnen. Das Chromatogramm des Reaktionsgemisches nach der Isomerisierung ist in Abb. 2 dargestellt.

Abb. 1. Chromatogramm des Reaktionsgemisches von *endo*-, *exo*-1-Äthyl-5(6)-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten.

Kolonnen PEG 1540, Länge 20 m, innerer Durchmesser 0,25 mm, Temperatur 110°C.

1. *exo*-1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten; 2. *exo*-1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten; 3. *endo*-1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten; 4. *endo*-1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten; 5. bisher nicht identifiziert.



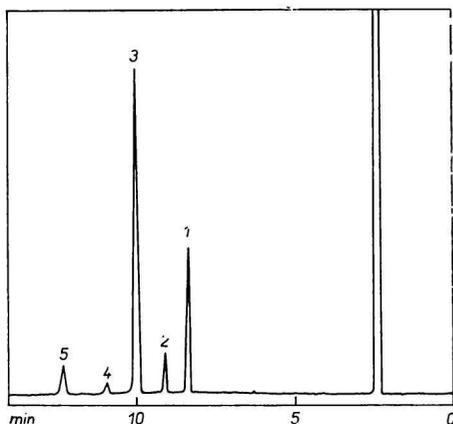


Abb. 2. Chromatogramm des Reaktionsgemisches von *endo*-, *exo*-1-Äthyl-5(6)-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten nach der Isomerisierung.

Die Bedingungen der Analyse und Bezeichnung der Substanzen wie in Abb. 1.

Aus Abb. 2 ist eine Erhöhung der Elutionswellen derjenigen Stoffe ersichtlich, denen wir die *exo*-Konfiguration zugeordnet haben (Substanz 1 und 2). Diese Identifizierung haben wir noch durch den Vergleich der Elutionszeiten der entsprechenden *endo*- und *exo*-Isomere überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Relative Elutionszeiten ( $V_r$ ) der *endo*- und *exo*-Isomere des 1-Äthyl-5(6)-acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens und deren relative Vertretung

Substanz	$V_r$	Relative Vertretung	
		vor der Isomerisierung	nach der Isomerisierung
<i>exo/endo</i> 1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten	0,78	1,00 : 5,65	1,00 : 3,44
<i>exo/endo</i> 1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten	0,78	1,00 : 0,89	1,00 : 0,32

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß das Verhältnis der relativen Elutionszeiten *exo/endo*, wie zu erwarten war, beim 1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten und dem 1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten konstant ist. Das 1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten und 1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten haben wir am Chromatogramm (Abb. 1) auf Grund der Beziehung zwischen der Struktur des chromatographierten Moleküls und der verwendeten flüssigen Phase, in unserem Falle dem Polyäthylenglykol identifiziert. In diesem Falle wird die Reihenfolge der Elution durch die Exposition der CO-Gruppe und ihre Interaktion mit den OH-Gruppen der Flüssigphase beeinflusst. Bei beiden Isomeren hat nämlich lediglich die  $-\text{COCH}_3$ -Gruppe im Molekül eine wechselnde Stellung. In einem Falle, und zwar beim 1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten, ist die CO-Gruppe weniger exponiert und deshalb setzen wir schwächere Wasserstoff-Brückenbindungen mit den OH-Gruppen der

Flüssigphase voraus als bei dem isomeren 1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten. Aus diesem Grund haben wir den Substanzen 1 und 3 (Abb. 1) die Konfiguration des 1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens und den Substanzen 2 und 4 die des 1-Äthyl-5-acetylbicyclo[2,2,1]-2-heptens zugeordnet. Auf Grund der angeführten Identifizierung der Isomere kann man als Hauptprodukt der Reaktion des 1-Äthylcyclopentadiens mit Methylvinylketon das *endo*-1-Äthyl-6-acetylbicyclo[2,2,1]-2-hepten bezeichnen.

Wir danken Dipl.-Ing. E. Greiplová für die Ausführung der Elementaranalysen.

### Literatur

1. Oniščenko A. S., *Dienovyy sintez*, S. 130, 279. Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskau 1963.
2. Dinwiddie J. G., Jr., Mac Manus S. P., *J. Org. Chem.* **30**, 766 (1965).
3. László P., Schleyer P. R., *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2709 (1963).
4. Holbová E., Hrivňák J., *Chem. Zvesti* **22**, 941 (1968).
5. Wurst M., *Chem. Listy* **57**, 615 (1963).

Ü bersetzt von M. Čiha