

Vinylketen: Zwischenstufe der Pyrolyse eines gemischten Anhydrids aus *cis*-Crotonsäure und Kohlensäureester

Vinylketene: Intermediate of the Pyrolysis of a Mixed Anhydride from *cis*-Crotonic Acid and Monoethylcarbonate

E. V. DEHMLOW

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28b**, 693 [1973]; eingegangen am 27. Juni 1973)

Cycloelimination, ethyl vinylacetate

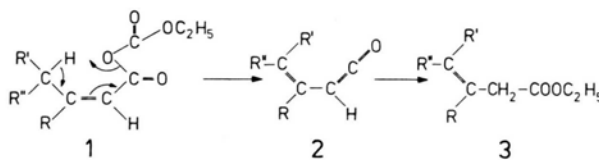
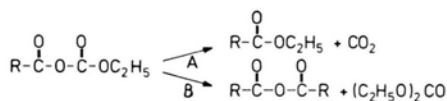
Die Zersetzung gemischter Anhydride von Carbonsäuren mit Kohlensäuremonoäthylester bei 160–220 °C verläuft normalerweise in zwei Richtungen: Einerseits entsteht vermutlich über einen cyclischen Übergangszustand der Äthylester der eingesetzten Säure neben Kohlendioxid (Reaktion A). Daneben läuft eine Austauschreaktion zum Anhydrid der Carbonsäure und Kohlensäurediäthylester ab (Reaktion B)¹.

Wir beobachteten einen drastischen Unterschied im Verlauf der Pyrolyse der gemischten Anhydride von *cis*- und *trans*-Crotonsäure und formulieren die Umsetzung des *cis*-Crotonsäurederivats über ein intermediäres Vinylketen. Seit der Charakterisierung des ersten valenzautomeren Cyclobutenon-Vinylketen-Systems durch J. D. ROBERTS und Mitarbeiter² sind Vinylketene verschiedentlich als kurzlebige Zwischenprodukte postuliert und teilweise auch abgefangen worden^{3–6}.

Destilliert man das gemischte Anhydrid der *cis*-Crotonsäure (**1a**) bei ca. 100 °C (schwaches Vakuum), so besteht das Destillat aus Vinylessigsäureäthylester (**3a**). Ganz analog gelingt auch die Umwandlung des gemischten Kohlensäureanhydrids der β - β -Dimethylacrylsäure (**1b**) in **3b**. Dagegen besteht das Produkt der entsprechenden Zersetzung von *trans*-Crotonsäure aus den erwarteten Verbindungen der Wege A und B, Crotonsäureäthylester und Kohlensäurediäthylester. Das höher siedende Anhydrid der Crotonsäure bleibt im Destillationsrückstand.

In der Hoffnung, eine allgemeine Reaktion von *cis*- α - β -ungesättigten Säureanhydriden aufgefunden zu haben, wurden auch die Verbindungen **1c** und **1d** mit zunehmender Verzweigung in γ -Stellung sowie als cyclische Beispiele Cyclohexyldenessigsäure und 2-Methyl-cyclopenten(1)-carbonsäure in die Untersuchung einbezogen. In all diesen Fällen wurden bei der Pyrolyse ausschließlich die Äthylester

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. DEHMLOW, Organisch-Chem. Institut d. Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.



	R	R'	R''
a	H	H	H
b	CH ₃	H	H
c	H	CH ₃	H
d	H	CH ₃	CH ₃

der eingesetzten Säuren im Gemisch mit Kohlensäurediäthylester in Destillat gefunden.

Wir erklären die Bildung von **3a** und **3b** über die cyclische Eliminierung von Kohlensäurehalbester zu den Vinylketenen **2a** und **2b**, die sich mit Äthanol zu den Verbindungen **3** verbinden. Ein solcher cyclischer Übergangszustand ist im *trans*-Crotonsäurederivat sterisch unmöglich und ist bei **3c**, **3d** und den untersuchten cyclischen Säuren offenbar energetisch ungünstiger als derjenige nach Weg A.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die thermische oder photochemische Ringöffnung von Cyclobutenonen zu Vinylketenen leicht erfolgt^{2,4}, wogegen der Ringschluß an das Vorhandensein besonders sperriger Gruppen gebunden zu sein scheint^{5,6}. Es überrascht daher nicht, daß aus **1a** und **1b** bei Behandlung mit *tert*-Basen oder Natriumhydrid kein Cyclobutenon erhalten wird, obwohl die vorgegebene Stereochemie für eine direkte Eliminierung günstig ist. Auch nach Umsetzung mit Oxalylchlorid bei tiefer Temperatur oder nach Verwandlung ins gemischte Anhydrid mit *p*-Toluolsulfonsäure ist eine solche Cyclobutenonbildung nicht gelungen.

Für experimentelle Mitarbeit danke ich Frau H. KLABUHN. Die Förderung dieser Arbeit durch den Senator für Wirtschaft, Berlin, wird dankbar anerkannt.

¹ D. S. TARBELL u. E. J. LONGOSZ, J. org. Chemistry **24**, 774 [1959]; T. B. WINDHOLZ, *ibid.* **25**, 1703 [1960].

² E. F. JENNY u. J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2005 [1956].

³ G. B. PAYNE, J. org. Chemistry **31**, 718 [1966].

⁴ J. E. BALDWIN u. M. C. MC DANIEL, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1537 [1967].

⁵ E. F. SILVERSMITH, Y. KITAHARA u. J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4088 [1958].

⁶ G. MAAHS, Liebigs Ann. Chem. **686**, 55 [1965].