

RUDOLF CRIEGEE UND HARALD FURRER

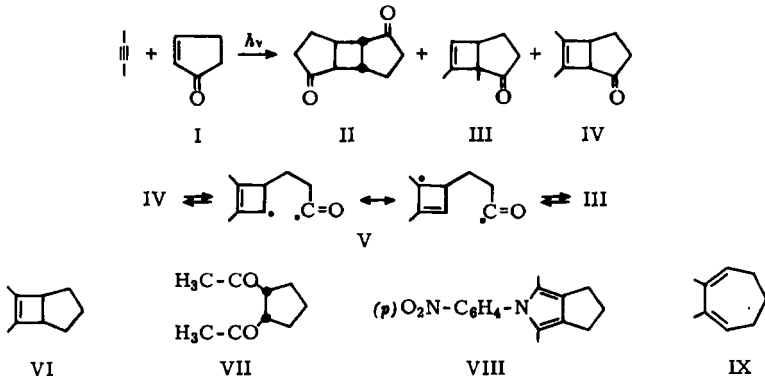
Die Photoaddition von Butin-(2) an Cyclopentenon *

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 30. Mai 1964)

Durch Belichtung von Cyclopentenon in Butin bilden sich zwei bicyclische Ketone, die miteinander im photochemischen Gleichgewicht stehen. Das Keton IV gibt bei der Reduktion Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten, das sich thermisch zu einem Gemisch von Dimethylcycloheptadienen isomerisieren läßt.

Ähnlich wie Maleinsäureanhydrid¹⁾ läßt sich auch Δ^2 -Cyclopentenon (I) photochemisch an Butin-(2) addieren. Ein Sensibilisator ist in diesem Fall überflüssig. Neben dem schon von P. E. EATON²⁾ gefundenen Dimeren (20%, darunter die *anti-trans*-Verbindung II) ließ sich durch Destillation in 80-proz. Ausbeute ein Gemisch zweier Ketone (III und IV) isolieren, das sich durch Feinfraktionierung an einer Drehbandkolonne in III (25%) und IV (54%) auftrennen ließ.



III und IV stehen miteinander in einem von beiden Seiten her erreichbaren photochemischen Gleichgewicht im ungefähren Verhältnis 1 : 2. Ähnlich wie im Fall des Photoisomeren von Eucarvon³⁾ dürfte hier ein Diradikal (V) den Übergang zwischen III und IV vermitteln.

Das Hauptprodukt IV läßt sich nach WOLFF-KISHNER zum Kohlenwasserstoff VI reduzieren. Die Ozonspaltung von VI liefert ein Diketon (VII), das als 1.4-Diketon mit *p*-Nitranilin das Pyrrolderivat VIII ergibt.

Das Nebenprodukt III, charakterisiert durch Semicarbazon und 2.4-Dinitrophenylhydrazon, besitzt nach Lage der C=O-Valenzschwingung bei 1725/cm die Ketogruppe

*) XV. Mittel. über Cyclobutene, XIV. Mittel.: Siehe i.c. ¹⁾.

¹⁾ R. CRIEGEE, U. ZIRNGIBL, H. FURRER, D. SEEBACH und G. FREUND, Chem. Ber. 97, 2942 [1964], vorstehend.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 84, 2344 [1962].

³⁾ G. BÜCHI und E. M. BURGESS, J. Amer. chem. Soc. 82, 4333 [1960].

ebenfalls in einem Fünfring. Die Lage der C=C-Valenzschwingung bei 1640/cm deutet auf eine einfach substituierte Doppelbindung im Vierring hin³⁾. Das olefinische Proton erscheint im NMR-Spektrum als Multipllett bei 4.03–4.17 τ . Eine ähnliche Lage (4.12 τ) zeigt das erwähnte Photoisomere des Eucarvons³⁾. Auch die für β , γ -ungesättigte Ketone charakteristisch erhöhte Extinktion findet sich bei III und bei IV wieder:

$$\text{III: } \lambda_{\text{max}} 305 \text{ m}\mu \ (\epsilon = 243), \text{ IV: } \lambda_{\text{max}} 304 \text{ m}\mu \ (\epsilon = 327).$$

Wie andere Cyclobutene mit ankondensiertem Fünfring ist der Kohlenwasserstoff VI thermisch sehr stabil⁴⁾. Selbst bei 400° blieben im Pyrolyserohr noch 20% unzer setzt. Das Isomerisat war nach dem Gaschromatogramm nicht einheitlich. Neben 17% des erwarteten 2.3-Dimethyl-cycloheptadiens-(1.3) (IX) entstanden 58% eines Gemisches von *vic.*-Dimethylcycloheptadienen mit verschobener Lage der Doppelbindungen. Die katalytische Hydrierung dieser Fraktion ergab nämlich nur 1.2-Dimethyl-cycloheptan als Gemisch von *cis*- und *trans*-Form. Die Verschiebung der Doppelbindungen wird vermutlich durch die sterische Behinderung der Methylgruppen in IX bedingt und verläuft vielleicht als 1.5-Verschiebung von Wasserstoff⁵⁾.

Die Photoreaktion von Butin-(2) mit Δ^2 -Cyclohexenon erfolgte sehr uneinheitlich; die Ringhomologen von III und IV konnten nicht rein erhalten werden.

Anm. b. d. Korr. (22.7.64): Nach Abschluß der Arbeit erfuhren wir aus einem Vortragsreferat (Angew. Chem. 76, 237 [1964]), daß P. E. EATON die Substanz IV ebenfalls photo-synthetisiert hat.

Der eine von uns (H. F.) dankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium, Herrn Professor Dr. G. O. SCHENCK für einen Gastaufenthalt in der strahlenchemischen Abteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim. Die NMR-Spektren verdanken wir der wertvollen Hilfe von Herrn Dr. H. A. BRUNE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁶⁾

In einer Apparatur ähnlich der in l. c.¹⁾ beschriebenen aus Jenaer Glas wurden 16.1 g Δ^2 -Cyclopentenon⁷⁾ und 400 ccm Butin-(2) unter Stickstoff mit einer Quecksilberhochdrucktauchlampe Philips HOQ 400 W 48 Stdn. bestrahlt. Nach Abdestillieren des Butins bei 40–50° Badtemperatur gingen bei 5 Torr zwischen 55° und 70° 21.2 g (79%) des Adduktgemisches über. Der Rückstand (3.3 g = 20%, bez. auf I) erstarrte und gab nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CCl₄ farblose Kristalle vom Schmp. 126–127°. Das IR-Spektrum stimmte überein mit dem des *anti-trans-Bis-cyclopentenons II* von EATON²⁾.

Das Destillat bestand nach dem Gaschromatogramm aus 2 Komponenten. Destillation an einer Drehbandkolonne ergab a) 6.8 g (25%) III vom Sdp.₁₂ 60°, n_D^{20} 1.4668. b) 14.4 g (54%) IV vom Sdp.₁₂ 75°, Sdp._{15.5} 80°, n_D^{20} 1.4772.

a) 1.7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2) (III)

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 O 11.75 Gef. C 78.88 H 8.99 O 12.20

⁴⁾ vgl. z. B. O. CHAPMAN, D. J. PASTO, G. W. BORDEN und A. A. GRISWOLD, J. Amer. chem. Soc. 84, 1220 [1962].

⁵⁾ W. R. ROTH, Liebigs Ann. Chem. 671, 10 [1964].

⁶⁾ Einzelheiten siehe H. FURRER, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1964.

⁷⁾ K. ALDER und F. H. FLOCK, Chem. Ber. 89, 1732 [1956].

Semicarbazon: Farblose Nadeln (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 203°.

$C_{10}H_{15}N_3O$ (193.2) Ber. C 62.15 H 7.82 O 8.28 Gef. C 62.27 H 8.13 O 8.37

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Reinigung durch Chromatographieren an Kieselgel und Eluieren mit Benzol. Feine, gelborangefarbene Nadeln (aus Methanol), Schmp. 171–172°.

$C_{15}H_{16}N_4O_4$ (316.3) Ber. C 56.96 H 5.10 O 20.23 Gef. C 57.26 H 5.21 O 20.39

III nahm bei der Mikrohydrierung in Methanol bei Anwesenheit von Pd auf Kohle 0.97 Moll. Wasserstoff auf. Bei der 24stdg. Belichtung von 2 g III in 80 ccm Pentan entstand eine Flüssigkeit, die nach dem Gaschromatogramm III und IV im Verhältnis 1 : 1.7 enthielt.

b) *6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2) (IV)*

$C_9H_{12}O$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 O 11.75 Gef. C 78.78 H 8.71 O 12.26
Mol.-Gew. 132 (kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum: C=O-Valenzschwingung 1725, C=C-Valenzschwingung 1685/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Feine, rotorangefarbene Nadeln (aus Methanol), Schmp. 169°.

$C_{15}H_{16}N_4O_4$ (316.3) Ber. C 56.96 H 5.10 N 17.71 O 20.23
Gef. C 57.16 H 5.44 N 17.74 O 20.12

IV nahm bei der Mikrohydrierung (wie bei III) 0.98 Moll. Wasserstoff auf. Die Belichtung (wie bei III) ergab ein Gemisch von III und IV im Verhältnis 1 : 2.1. Die Identifizierung geschah durch die Retentionszeiten und die IR-Spektren.

6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (VI): IV wurde in sein *Semicarbazon* (Schmp., aus Äthanol/Wasser, 201–202°) übergeführt und 2.30 g davon mit 7.5 g KOH-Pulver im Sandbad erhitzt. Schon bei 120° ging ein Destillat, bestehend aus 2 Schichten, über. Man nahm in Äther auf und erhielt durch Destillation 0.99 g (68%) VI vom Sdp.₆₃ 67–68°, n_D^{20} 1.4582. Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich. *IR-Spektrum*: C=C-Valenzschwingung bei 1685/cm.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.14 H 11.48
Mol.-Gew. 121 (kryoskop. in Benzol)

Ozonid von VI: 5.00 g VI in 135 ccm Pentan wurden bei –78° bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Dabei schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der sich bei Raumtemperatur wieder auflöste. Die Aufarbeitung gab 6.17 g (89%) *Ozonid* vom Sdp._{0.6} 59° (Badtemperatur nicht über 70°), n_D^{20} 1.4608. Die Substanz setzte aus KJ/Eisessig Jod in Freiheit und verbrannte auf dem Spatel mit hoher, leicht rußender Flamme.

$C_9H_{14}O_3$ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 O 28.20
Gef. C 63.20 H 8.61 O 28.31 Mol.-Gew. 169 (kryoskop. in Benzol)

cis-1,2-Diacetyl-cyclopentan (VII): 3.80 g des *Ozonids* in 100 ccm Methanol nahmen an Pd/Kohle innerhalb von 2 Stdn. 96% der ber. Menge *Wasserstoff* auf. Die Aufarbeitung ergab 2.90 g (84%) VII vom Sdp._{0.1} 48–52°.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.06 H 9.30

IR-Spektrum: Banden bei 1705 (C=O), 1460, 1430 und 1365/cm.

UV-Spektrum: λ_{max} 277 (ϵ 44.4).

2,5-Dimethyl-1-[4-nitro-phenyl]-3,4-trimethylen-pyrrol (VIII): 0.77 g VII und 0.69 g *p*-Nitroanilin wurden in 15 ccm absol. Äthanol unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Auf Zusatz von 30 ccm Wasser zu der erkalteten Lösung schied sich ein Öl ab, das beim Reiben kristallisierte. Ausb. 0.85 g (66%). Die Reinigung geschah

durch Chromatographieren der Hexanlösung an Al_2O_3 (Woelm, Aktivität III) und Eluieren mit Hexan/Chloroform (95 : 5). Aus Äthanol orangefarbene Nadeln, Schmp. 86–87°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 O 12.49
Gef. C 70.48 H 6.49 N 10.70 O 12.40

UV-Spektrum: λ_{max} 337 m μ (log ϵ 4.0) und 227 m μ (log ϵ 4.35).

NMR-Spektrum: Die Methylprotonen geben ein scharfes Singulett bei 7.97 τ .

Pyrolyse von VI

a) Eine Probe von VI wurde unter Stickstoff in ein Bombenrohr eingeschmolzen und dieses im Autoklaven, der 20 ccm Diäthylenglykoldimethyläther enthielt, 2 Stdn. auf 370–380° erhitzt. Durch präparative Auftrennung an einer 8-m-Polyglykol-Kieselgur-Säule bei 100° und 150 ccm H_2 /Min. wurden 89% der Ausgangssubstanz unverändert zurückgewonnen.

b) In ein senkrecht stehendes, auf 400° geheiztes und mit Glaskugeln gefülltes Pyrolyserohr aus Pyrexglas ließ man im Stickstoffstrom VI mit einer Geschwindigkeit von 1 ccm/Stde. tropfen. In der Kühlfalle sammelte sich ein gelbes Pyrolysat, das wie oben gaschromatographisch getrennt wurde. Fraktion 1 (Retentionszeit 14 Min.) war Ausgangssubstanz (20%), Fraktion 2 (Retentionszeit 45 Min.) IX (17%), Fraktionen 3 und 4 bestanden aus isomeren Dimethylcycloheptadienen (58%).

2.3-Dimethyl-cycloheptadien-(1.3) (IX, 2. Fraktion): Sdp.₃₈ 82°.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.00 H 11.66

IR-Spektrum: 3030 (=C–H-Valenzschwingung), 1640 (C=C-Valenzschwingung), 815/cm (=C–H-Deformationsschwingung).

UV-Spektrum: λ_{max} 233 (log ϵ 3.66).

NMR-Spektrum: Olefinische Protonen: Multiplet bei 4.3 τ , Methyl- und Methylenprotonen: Multiplette mit Maxima bei 8.19 und 8.33 τ . Verhältnis 2 : 12.

Fraktion 4: Sdp.₄₀ 70°.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.22 H 11.38

IR-Spektrum: Banden bei 3000, 1640, 1610 und 710/cm.

UV-Spektrum: λ_{max} 247 m μ (log ϵ 3.89), 255 m μ (log ϵ 3.89).

Hydrierung der Fraktionen 3 und 4: 874 mg in 20 ccm Methanol nahmen an Pd/Kohle innerhalb von 25 Min. die für 2 Doppelbindungen ber. Menge Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt gab nach der Aufarbeitung an einer 8-m-Polyglykol-Kieselgur-Säule (Bedingungen wie oben) nur 2 Peaks mit den Retentionszeiten 27.2 und 31.9 Min.

trans-1.2-Dimethyl-cycloheptan (Retentionszeit 27.2 Min.):

C_9H_{18} (126.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.08 H 14.64

IR-Spektrum: Die Absorptionsbande der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung spaltet in 2 Banden bei 1370 und 1380/cm auf.

NMR-Spektrum: Aus einem Multiplattuntergrund zwischen 7.96 und 9.47 τ ragen 2 schärfere Signale bei 8.5 und 9.05 τ (Methylprotonen) heraus. Intensität des letzteren Signals zu den restlichen Signalen wie 6 : 12.

cis-1.2-Dimethyl-cycloheptan (Retentionszeit 31.9 Min.): n_D^{20} 1.4488.

C_9H_{18} (126.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.56 H 14.47

IR-Spektrum: Einheitliche Absorptionsbande der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung bei 1380/cm.

NMR-Spektrum: Multiplette der tertiären und der CH_2 -Protonen bei 7.95–8.95 mit scharfem Signal bei 8.51 τ . Scharfe Protonensignale der Methylgruppen bei 9.12 und 9.22 τ . Intensitätsverhältnis 12.2 : 5.8.