

## HERMANN STETTER und KARL KIEHS

Untersuchungen über die 1.4-Addition an  $\alpha$ -Oxo-ketene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 15. Januar 1965)

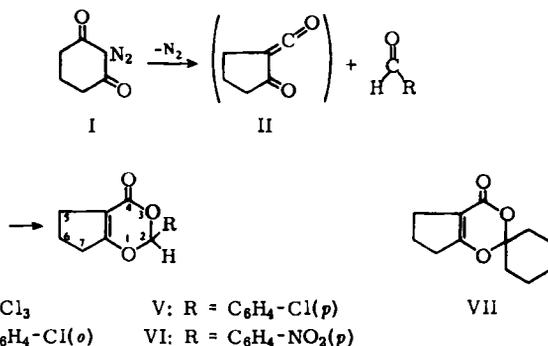
Das bei der Thermolyse von 2-Diazo-dihydroresorcin intermediär entstehende  $\alpha$ -Oxo-keten ergab mit Aldehyden, Cyclohexanon, Benzonitril und Benzalanilin Tetrahydro-cyclopenta-*m*-dioxine bzw. Tetrahydro-cyclopenta[*e*]-1.3-oxazine, die durch 1.4-Addition an das  $\alpha$ -Oxo-keten entstanden sind. Nur beim Benzalanilin konnte auch das Reaktionsprodukt der 1.2-Addition in geringer Menge erhalten werden.

Kürzlich<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß bei der Thermolyse des 2-Diazo-dihydroresorcins (I) in Xylol das primär durch Wolff-Umlagerung entstehende  $\alpha$ -Oxo-keten II durch 1.4-Addition ein kristallines Dimeres liefert. Das monomere  $\alpha$ -Oxo-keten II konnte auch durch 1.4-Addition mit anderen einfachen Ketenen abgefangen werden. Die gleiche 1.4-Addition wurde von anderer Seite<sup>2)</sup> auch für das Campherketen nachgewiesen.

Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, daß im Gegensatz zu den einfachen Ketenen die  $\alpha$ -Oxo-ketene bevorzugt durch 1.4-Addition weiterreagieren. Um die allgemeine Gültigkeit der 1.4-Addition für  $\alpha$ -Oxo-ketene weiter zu prüfen, wurde die Reaktion von II mit anderen Mehrfachbindungssystemen näher untersucht.

Durch Thermolyse von 2-Diazo-dihydroresorcin (I) in Gegenwart von Aldehyden unter Zusatz von Quecksilber(II)-chlorid konnten die Verbindungen III–VI erhalten werden. Von den geprüften Ketonen ergab nur Cyclohexanon ein einheitliches Reaktionsprodukt, für das die analoge Struktur VII gesichert wurde.

Alle Reaktionsprodukte entfärben Brom und Permanganat. Das zugrundeliegende Ringsystem war bereits bei der säurekatalysierten Reaktion von Diketen mit Carbynylverbindungen erhalten worden<sup>3)</sup>. Die IR-Spektren der von uns erhaltenen



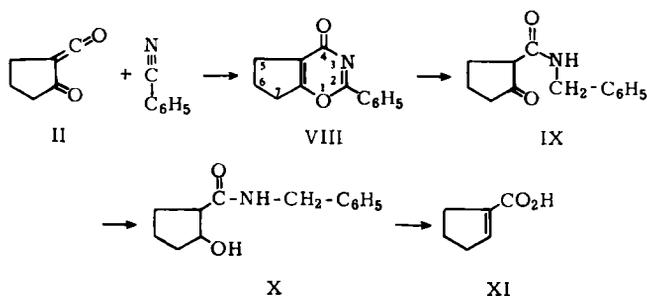
1) H. STETTER und K. KIEHS, Chem. Ber. **98**, 1181 [1965].

2) P. YATES und E. A. CHANDROSS, Tetrahedron Letters [London] **20**, 1 [1959]; J. E. BALDWIN, J. org. Chemistry **29**, 1880 [1964].

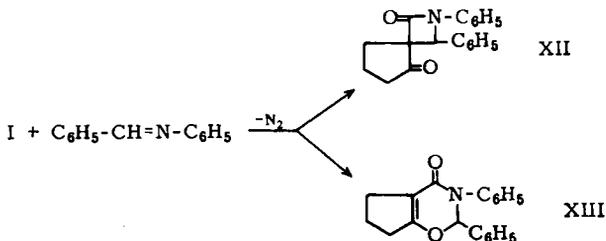
3) M. F. CARROL und A. R. BADER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5400 [1953].

Reaktionsprodukte stimmen völlig überein mit den dort angegebenen, wobei vor allem die Banden bei 1740 und 1642/cm charakteristisch sind. Die ebenfalls denkbaren  $\beta$ -Lacton-<sup>4)</sup> und Dioxol-Strukturen<sup>5)</sup> sind damit ausgeschlossen.

Auch bei der Thermolyse von I in Benzonitril wurde ausschließlich 1,4-Addition beobachtet. Die Struktur VIII des Reaktionsproduktes konnte durch stufenweisen Abbau gesichert werden. Bei der katalytischen Hydrierung von VIII wurde die Iminoäther-Gruppierung reaktiv gespalten, wobei Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylamid (IX) entstand, das mit Natriumborant zum Cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-benzylamid (X) reduziert wurde. Durch Verseifung und Dehydratisierung wurde hieraus Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (XI) erhalten, die sich als identisch mit einer auf anderem Wege<sup>6)</sup> hergestellten Probe erwies.



Die für die einfachen Ketene übliche 1,2-Addition wurde bisher nur als Nebenreaktion bei der Thermolyse von I mit Benzalanilin in Xylol beobachtet. Das hierbei erhaltene  $\beta$ -Lactam XII war durch die IR-Banden bei 1750 und 1725/cm unschwer zu identifizieren. Das Hauptprodukt war auch hier die durch 1,4-Addition entstandene Verbindung XIII. Sie entfärbt Brom und Permanganat. Die Carbonylbande im IR-Spektrum liegt bei 1655/cm mit einer Schulter bei 1645/cm. Es fehlen Carbonylbanden, die für Reaktionsprodukte aus der 1,2-Addition oder bei der Reaktion mit dem Carben zu erwarten wären.



<sup>4)</sup> H. KRÖPER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 6/2, S. 520, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

<sup>5)</sup> W. RIED und J. OMRAN, Liebigs Ann. Chem. 673, 120 [1964].

<sup>6)</sup> H. D. SCHARF und F. KORTE, Chem. Ber. 97, 2427 [1964].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*4-Oxo-2-trichlormethyl-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-m-dioxin (III)*: 10 ccm trockenes Xylol werden in einem Metallbad mit 130–140° Badtemp. unter Zusatz von ca. 1 g Quecksilber(II)-chlorid erhitzt. Innerhalb von 30 Min. tropft man dazu eine Lösung von 5.0 g *2-Diazo-dihydroresorcin (I)* und frisch dest. *Chloral* in 25 ccm trockenem Xylol. Nach weiteren 10 Min. läßt man erkalten, wäscht mit Wasser und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach Einengen i. Vak. kann der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 6.1 g (65.6%), Schmp. 129.5–131°. Charakteristische Banden im IR bei 1736 und 1645/cm.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$  (257.5) Ber. C 37.31 H 2.74 Gef. C 37.37 H 2.60

*4-Oxo-2-[o-chlor-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-m-dioxin (IV)*: Wie vorstehend werden 5.0 g *I* und 5.1 g *o-Chlor-benzaldehyd* umgesetzt. Aus Petroläther Ausb. 5.5 g (61%), Schmp. 105°. Charakteristische Banden im IR bei 1742 und 1642/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$  (250.7) Ber. C 62.29 H 4.42 Gef. C 62.14 H 4.50

*4-Oxo-2-[p-chlor-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-m-dioxin (V)*: Wie bei III mit 5.0 g *I* und 5.1 g *p-Chlor-benzaldehyd*; aus Äthanol Ausb. 4.9 g (54%), Schmp. 103°. Charakteristische Banden im IR bei 1739 und 1642/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$  (250.7) Ber. C 62.29 H 4.42 Gef. C 62.09 H 4.42

*4-Oxo-2-[p-nitro-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-m-dioxin (VI)*: Wie bei III werden 5.0 g *I* und 5.7 g *p-Nitro-benzaldehyd* umgesetzt. Aus Essigsäure-äthylester/Cyclohexan Ausb. 6.7 g (74%), Schmp. 129.5°. Charakteristische Banden im IR bei 1754 und 1639/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_5$  (261.2) Ber. C 59.77 H 4.24 N 5.36 Gef. C 60.06 H 4.38 N 5.40

*4-Oxo-2.2-pentamethylen-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta-m-dioxin (VII)*: 20 g reinstes *Cyclohexanon*, in dem ca. 2 g Quecksilber(II)-chlorid gelöst sind, werden in einem auf 120° erhitzten Metallbad erwärmt. Dazu tropft man 5.0 g *I* in 20 ccm Cyclohexan innerhalb von einer Stde. Nach beendeter Gasentwicklung wird mit Aktivkohle gereinigt und die filtrierte Lösung zur Entfernung des Quecksilberchlorids dreimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Petroläther Ausb. 5.5 g (72.5%), Schmp. 42°. Charakteristische Banden im IR bei 1736 und 1645/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  264 m $\mu$  ( $\epsilon = 7550$ ) in Chloroform.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 68.93 H 7.66

*4-Oxo-2-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-cyclopenta[e]-1.3-oxazin (VIII)*: In einem Zueihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler erhitzt man 5 ccm frisch dest. *Benzonitril* im Metallbad auf 145–150° und tropft dazu innerhalb einer Stde. 13.7 g *I* in 50 ccm *Benzonitril*. Nach weiteren 5 Min. nimmt man den Kolben aus dem Bad und läßt bei Raumtemp. langsam auskristallisieren. Nach 5 Stdn. wird abgesaugt und mehrfach mit trockenem Äther gewaschen. Die Reinheit ist für die Weiterverarbeitung ausreichend. Zur Analyse wurde aus Chloroform/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 12.0–14.0 g (56.3–65.6%), Schmp. 193°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (213.2) Ber. C 73.22 H 5.20 N 6.57

Gef. C 73.42 H 5.36 N 6.48 Mol.-Gew. 214.0 (osmometr. in Chloroform)

*Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylamid (IX)*: 5.3 g *VIII* werden in ca. 100 ccm absol. Dioxan unter Zusatz von Palladium/Aktivkohle 8 Stdn. bei 15–20° und 80 atü hydriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen kristallinen Rückstand, der aus Essigsäureäthylester/Petroläther umkristallisiert werden kann. Ausb. 4.8 g (89%), Schmp. 92°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.93 H 6.93 N 6.88

*Cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-benzylamid (X)*: 4.3 g IX in 50 ccm Dioxan werden unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb einer Stde. zu einer äthanol. Lösung von 0.6 g *Natriumborant* getropft. Man rührt noch weitere 24 Stdn., versetzt dann langsam mit einer Lösung von 2.0 g NaOH in möglichst wenig Wasser und filtriert nach einer weiteren Stde. von dem entstandenen Niederschlag ab, den man mit wenig Dioxan auswäscht. Die organische Phase wird i. Vak. bei möglichst niedriger Temp. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in heißem Essigsäure-äthylester, filtriert und wäscht den unlöslichen Anteil mit wenig Essigsäure-äthylester. X kristallisiert im Eisbad aus dem Filtrat langsam aus. Ausb. 2.6 g (60%). Zur Analyse wird nochmals aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 141°.

$C_{13}H_{17}NO_2$  (219.3) Ber. C 71.20 H 7.82 N 6.39 Gef. C 70.96 H 7.69 N 6.58

*Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (XI)*: 3.0 g X werden mit ca. 50 ccm konz. *Salzsäure* 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Köhlen im Eisbad ausgeschiedenen Kristalle löst man in 20 ccm 20-proz. Kalilauge und kocht weitere 20 Stdn. Anschließend engt man i. Vak. zur Trockne ein und löst den Rückstand in der gleichen Menge Wasser. Nach Ansäuern mit konz. *Salzsäure* wird nach kurzem Stehenlassen abgesaugt; aus Wasser 780 mg (51.4%), Schmp. 120–121°. Die Verbindung erwies sich als identisch (Misch-Schmp. und IR-Spektrum) mit einer Probe nach I. c.<sup>6)</sup>.

*Thermolyse von 2-Diazo-dihydroresorcin (I) in Gegenwart von Benzalanilin*: In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler erhitzt man 5 ccm absol. Xylol im Metallbad auf 140–145° und tropft dazu innerhalb von 90 Min. eine Lösung von 13.7 g I und 18.1 g *Benzalanilin* in 90 ccm trockenem Xylol. Nach beendeter Zugabe läßt man 6–8 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt vom ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht mit Äther nach. Ausb. an  $\beta$ -*Lactam XII* 4.9 g (16.8%).

Das Filtrat wird i. Vak. bei möglichst niedriger Temp. eingeengt. Das dickflüssige, hellbraune Öl kristallisiert beim Anreiben sehr langsam. Man läßt über Nacht stehen, saugt die festen Anteile ab und wäscht noch dreimal mit je 5 ccm kaltem, absol. Äther nach. Ausb. an *4-Oxo-2.3-diphenyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[e]-1.3-oxazin (XIII)* 7.2 g (24.8%).

XII wird zur Analyse aus Essigsäure-äthylester umkristallisiert. Schmp. 245°. Charakteristische Banden im IR bei 1750 und 1725/cm.

$C_{19}H_{17}NO_2$  (291.4) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81

Gef. C 78.47 H 6.03 N 4.65

Mol.-Gew. 296.1 (osmometr. in Chloroform)

XIII läßt sich nur sehr schwer reinigen und ist sehr instabil. Aus trockenem Äther Schmp. 101–104°. Es gelang nicht, eine analysenreine Probe zu erhalten. IR-Carbonyl-Banden 1655 und 1645/cm (Schulter). [14/65]