

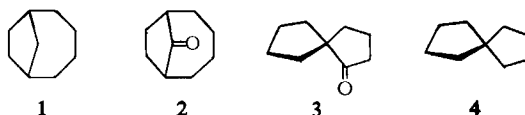
Hans Krieger, Heikki Ruotsalainen und Jorma Montin

Notiz zur Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit 1.4-Dijod-butan

Aus dem Chemischen Institut der Universität Oulu, Finnland

(Eingegangen am 8. Juni 1966)

Im Zusammenhang mit einer Arbeit über die thermische Isomerisierung von Tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan¹⁾ wurde als Vergleichssubstanz das Bicyclo[4.2.1]nonan (**1**) benötigt. Dieser Kohlenwasserstoff ist durch Reduktion von Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3)²⁾ und von Bicyclo[4.2.1]nonanon-(9)³⁾ (**2**) dargestellt worden, die beide über mehrstufige Synthesen²⁻⁵⁾ zugänglich sind. Gegenüber diesen Verfahren bot die Darstellung von **2** nach Opitz und Mildenerberger⁶⁾ durch Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit 1.4-Dijod-butan in Gegenwart von Äthyl-dicyclohexyl-amin als nichtalkylierbarem Protonenacceptor einen wesentlich einfacheren Weg. Während aber Gutsche und Mitarbb.^{4,5)} **2** als eine bei 109–111° schmelzende Substanz von campherartigem, mentholähnlichem Geruch angeben, beschreiben es Opitz und Mildenerberger als campherähnlich riechende Flüssigkeit.



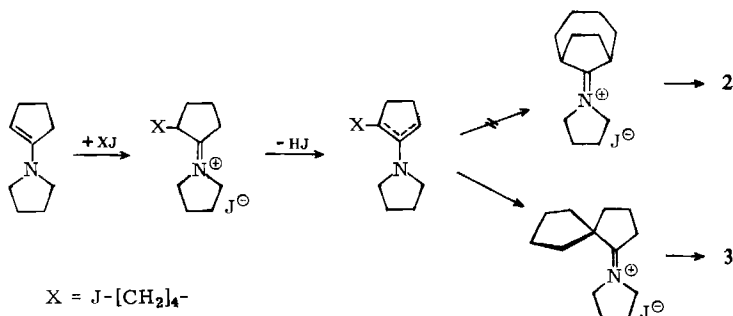
Bei Nacharbeit der Vorschrift von Opitz und Mildenerberger ergab sich, daß das von ihnen als **2** angesprochene Keton in Wirklichkeit das Spiro[4.4]nonanon-(1) (**3**) ist. Das Keton hatte den typischen minzartigen⁷⁾ Geruch von **3** und die für **3** mitgeteilten physikalischen Eigenschaften⁷⁻¹⁰⁾. In seinem IR-Spektrum trat deutlich bei 1410/cm die Bande auf, die für eine CH₂-Gruppe in α -Stellung zur Carbonylgruppe charakteristisch ist¹¹⁾, und ein Dublett bei 1315 und 1330/cm, das typisch für eine spirocyclische Struktur sein soll¹²⁾. Das NMR-Spektrum war von dem für **2** mitgeteilten⁴⁾ völlig verschieden. Oxim und Tosylhydrazon des Ketons zeigten die für **3** in der Literatur^{7,10,13)} angegebenen Werte.

Der durch Reduktion dieses Ketons nach Huang-Minlon erhaltene flüssige Kohlenwasserstoff entsprach in seinen Eigenschaften^{9,13-16)} dem Spiro[4.4]nonan (**4**). Sein IR-Spektrum

- 1) J. Montin, Diplomarb., Univ. Oulu 1966.
- 2) M. Hartmann, Z. Chem. **4**, 457 (1964).
- 3) A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Scheiner und G. J. Wood, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3130 (1965).
- 4) C. D. Gutsche und T. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4067 (1960).
- 5) C. D. Gutsche und D. M. Bailey, J. org. Chemistry **28**, 607 (1963).
- 6) G. Opitz und H. Mildenerberger, Liebigs Ann. Chem. **650**, 115 (1961).
- 7) R. Mayer, G. Wenschuh und W. Töpelmann, Chem. Ber. **91**, 1617 (1958).
- 8) M. Qudrat-i-Khuda und A. Kumar Ray, J. Indian chem. Soc. **16**, 525 (1939), C. A. **34**, 2338₃ (1940).
- 9) N. D. Zelinskii und N. V. Elagina, C. R. Acad. Sci. USSR **49**, 568 (1945), C. A. **40**, 6058₅ (1946).
- 10) D. J. Cram und H. Steinberg, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2753 (1954).
- 11) S. A. Francis, J. chem. Physics **19**, 942 (1951).
- 12) J. A. Dixon und P. A. Naro, J. org. Chemistry **25**, 2094 (1960).
- 13) A. P. Krapcho und R. Donn, J. org. Chemistry **30**, 641 (1965).
- 14) D. J. Cram und B. L. Van Duuren, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3576 (1955).
- 15) R. Ya. Levina und T. I. Tantsyrev, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 697 (1953), C. A. **48**, 6972e (1954).
- 16) M. P. Kozina, A. K. Mirzaeva, I. E. Sosnina, N. V. Elagina und S. M. Skuratov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **155**, 1123 (1964), C. A. **61**, 2540c (1964).

ist mit dem in der Sadtler-Kartei (Nr. 7638)¹⁴ für **4** abgebildeten identisch. Bicyclo[4.2.1]nonan (**1**) ist andererseits ein fester Kohlenwasserstoff vom Schmp. 102.8–103.7°³).

Auf Grund dieser Befunde dürfte kein Zweifel bestehen, daß das von Opitz und Mildnerberger isolierte Keton nicht das Bicyclo[4.2.1]nonanon-(9) (**2**), sondern das Spiro[4.4]nonanon-(1) (**3**) ist. Bei der Dialkylierung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit 1,4-Dijod-butan in Gegenwart von Äthyl-dicyclohexyl-amin erfolgt somit keine 1,3-Anlagerung, sondern eine 1,1-Addition. Am Dreiding-Modell ist ersichtlich, daß sterische Faktoren beim Ringschluß und Unterschiede in der Ringspannung von **2** und **3** eine Rolle spielen, aber zur Erklärung dieses spezifischen Verlaufs nicht ausreichen.



Die Bildung des spirocyclischen Ketons **3** war eigentlich zu erwarten, da *Mousseron* und Mitarbb.¹⁷ schon 1957 für die Dialkylierung von Hydrindon mit 1,4-Dibrom-butan in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat fanden, daß das entsprechende spirocyclische Keton entstand. Sie konnten später ebenfalls zeigen¹⁸), daß **3** bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butylat auf 2-[β -Brom-butyl]-cyclopentanon gebildet wurde.

Nach Opitz und Mildnerberger entsteht bei der hier behandelten Reaktion in geringer Menge (8%, gegenüber 22% **2**) ein höher siedendes Keton, dem sie die Struktur des 2,5-Di-[buten-(3)-yl]-cyclopentanons **5** zuordnen, obgleich sie im IR-Spektrum eine Bestätigung für die Vinylschwingungen nicht finden konnten. Bei Nacharbeit ihrer Vorschrift wurde ein höher siedendes Keton isoliert, das sich nicht katalytisch hydrieren ließ und in dessen NMR-Spektrum weder Signale von Vinylprotonen noch von Alkylgruppen auftraten. **5** konnte somit nicht vorliegen. Das NMR-Spektrum weist auf eine Spiroverbindung hin, so daß es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Dispiro[4.1.4.2]tridecanon-(6) (**6**) handeln dürfte. Verbindungen dieses Systems sind noch nicht beschrieben. Das NMR-Spektrum zeigte lediglich ein unscharfes Multiplett, vorwiegend bei 1.55–1.80 ppm zentriert, mit einem Singulett bei 1.74 ppm (Methylenprotonen an C-12 und C-13). Die Form des Multipletts entsprach dem Multiplett von **3** bei 1.55–1.75 ppm (Signale der Protonen des unsubstituierten Fünfrings) und dem Multiplett von **4** bei 1.40–1.55 ppm.



¹⁷) *M. Mousseron, R. Jacquier und H. Cristol, Bull. Soc. chim. France 1957, 346.*

¹⁸) *H. Cristol, M. Mousseron und F. Plénat, Bull. Soc. chim. France 1959, 543.*

Diese Zuordnung als **6** findet in der Beobachtung von *De Jongh* und *Wynberg*¹⁹⁾ eine Stütze, daß bei der Dialkylierung von Cyclohexanon mit 2 Mol 1,5-Dibrom-pentan das analog gebaute Dispiro[5.1.5.3]hexadecanon-(7) entsteht, in dem die Carbonylgruppe so stark abgeschirmt ist, daß es sich nicht zum entsprechenden Kohlenwasserstoff reduzieren läßt und auch keine Carbonylderivate liefert. Das als **6** angesprochene Keton bildet ein orangegelbes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Betrachtungen am Dreiding-Modell zeigen, daß hier die Carbonylgruppe weniger abgeschirmt ist.

Der *Finnischen Staatlichen Kommission für die Naturwissenschaften* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Spiro[4.4]nonanon-(1) (**3**): 93 g (0.3 Mol) 1,4-Dijod-butan, 82 g (0.6 Mol) 1-Pyrrolidino-cyclopenten und 124 g (0.6 Mol) Äthyl-dicyclohexyl-amin werden in 430 ccm absol. Acetonitril 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden 40 ccm 2*n* HCl zugesetzt, und das Gemisch wird 3 Stdn. gekocht. Das Acetonitril wird abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, die äther. Lösung 6 mal mit 2*n* HCl und 2 mal mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat und Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält 9.4 g (23 %) *Spiro[4.4]nonanon-(1)* (**3**), Sdp.₁₀ 75–76°, n_D^{20} 1.4768, d_4^{20} 0.9879, $\nu_{C=O}$ 1730/cm (Lit.⁹⁾: n_D^{20} 1.4770, d_4^{20} 0.9842) und 3.8 g (13 %) *Dispiro[4.1.4.2]tridecanon-(6)* (**6**), Sdp.₁₀ 115–117°, n_D^{20} 1.4931, d_4^{20} 0.9970, $\nu_{C=O}$ 1726/cm.

Oxim von 3: Mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin/Äthanol. Nach Sublimation i. Vak. Schmp. 47–48° (Lit.¹⁰): 47.2–48.4°).

Tosylhydrazon von 3: Mit Tosylhydrazin in Äthanol. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 70-proz. Äthanol Schmp. 146–147° (Lit.¹³): 146–147°; vgl. Tosylhydrazon des Bicyclo[4.2.1]nonanons-(9)³): Schmp. 188.8–190.0°).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 6: Orangegelbe Kristalle vom Schmp. 147–148° (aus Äthanol).

Spiro[4.4]nonan (**4**): **3** wird in bekannter Weise nach Huang-Minlon — Kaliumhydroxyd, Hydrazinhydrat, Propandiol-(1.3) — reduziert. *Spiro[4.4]nonan* (**4**): Sdp.₁₂ 40°, n_D^{20} 1.4617 (Lit.⁹): n_D^{20} 1.4618).

NMR-Spektren: Die Spektren wurden in CCl₄ mit einem Varian A 60-Gerät aufgenommen; Tetramethylsilan diente als innerer Standard.

¹⁹⁾ H. A. P. De Jongh und H. Wynberg, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 602 (1963).