

Desaminierungsreaktionen, 24¹⁾

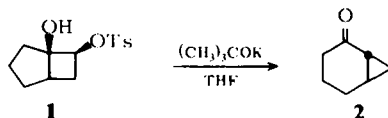
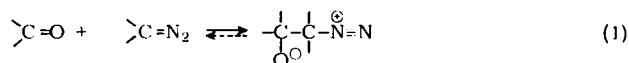
Notiz zur Retroaldol-Spaltung von 7-Diazoniobicyclo[3.2.0]-heptan-1-olat

Wolfgang Kirmse*, Jörg Alberti und Hans-Gerhard Varbelow

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 13. März 1974

Die Addition aliphatischer Diazoverbindungen an Carbonylgruppen²⁾ (Gl. 1) ist eine Reaktion, die zur Kettenverlängerung und Ringerweiterung³⁾ häufig präparativ genutzt wird. Die Umkehrung dieser Reaktion wird in der Literatur selten diskutiert⁴⁾. Wir berichten hier über ein Beispiel, bei dem die Retroaldol-Spaltung durch die Ringspannung des β -Oxoalkandiazonium-Ions unterstützt wird.



Durch alkalische Solvolyse des Tosylats **1** erhielten *Paukstelis* und *Kao*⁵⁾ *trans*-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**2**). Wir interessierten uns für das Verhalten des entsprechenden Diazonium-Ions **10**. Da 1-Acetoxybicyclo[3.2.0]heptan-7-on (**3**) aus 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (Dichlorketen-Cyclopenten-Addukt) relativ leicht zugänglich ist^{6,7)}, belichteten wir das Tosylhydrazon **4** in alkalischer Lösung. Wie früher beschrieben⁸⁾, entsteht bei dieser photochemischen Variante⁹⁾ der *Bamford-Stevens*-Reaktion zunächst die Diazoverbindung **5**, die rasch zum Diazonium-Ion **7** protoniert wird.

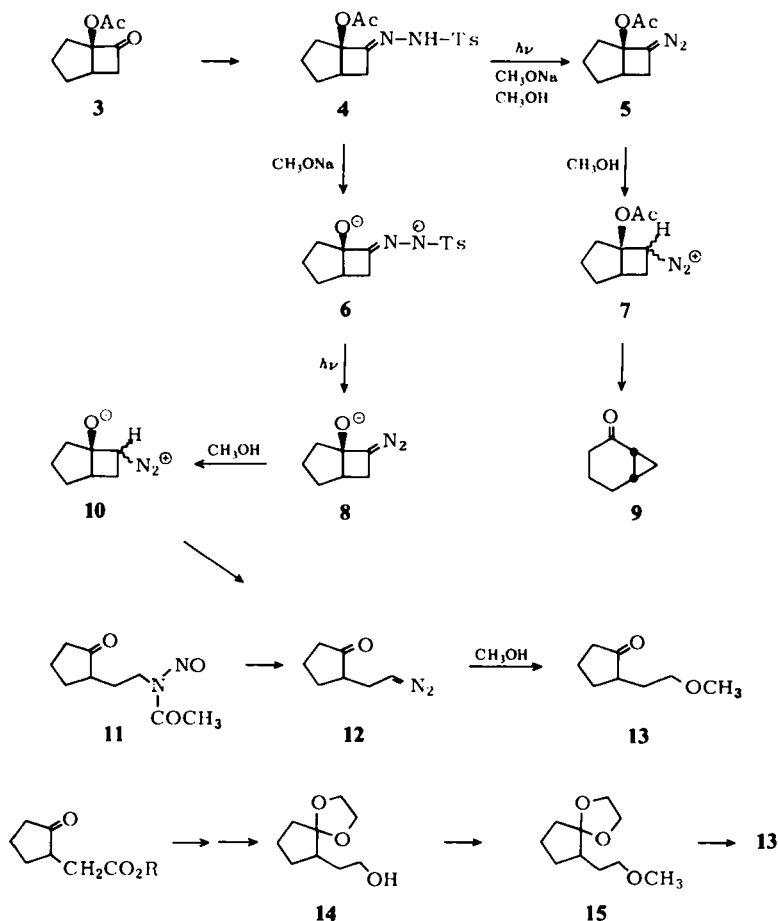
Wurde **4** unmittelbar nach dem Lösen in 0,2 N NaOCH₃ belichtet (30 min), so entstand *cis*-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**9**) als einziges flüchtiges Produkt (Ausb. 26%, Identifizierung durch Vergleich mit einer authentischen Probe¹⁰⁾). **9** ist das erwartete Produkt einer Pinakol-Umlagerung des Diazonium-Ions **7** unter Verschiebung der Bindung C-1–C-5. Das *trans*-Isomere **2** wurde nicht gefunden; möglicherweise entsteht das Diazonium-Ion **7** vorwiegend mit *trans*-Konfiguration von Acetoxy- und Diazonium-Gruppe. Auch eine 1,2-Verschiebung der Bindung C-1–C-2 erfolgte nicht; die Abwesenheit von Bicyclo[3.1.1]heptan-6-on (Norpinan-6-on) wurde mit Hilfe eines Vergleichspräparats⁸⁾ bewiesen.

¹⁾ 23. Mitt.: W. Kirmse und K.-H. Wahl, Chem. Ber. 107, 2768 (1974), vorstehend.

²⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 712ff., Thieme, Stuttgart 1968.

³⁾ C. D. Gutsche und D. Redmore, Carbocyclic Ring Expansion Reactions, Academic Press, New York 1968.

⁴⁾ Die Retroaldol-Spaltung wurde als Nebenreaktion (4%) bei der Desaminierung von 1-Amino-3-methyl-2-pentanol postuliert: W. Kirmse und W. Gruber, Chem. Ber. 106, 1365 (1973).



Ließ man **4** nach dem Lösen in 0,2 N NaOCH₃ zunächst 10 h bei Raumtemperatur stehen und belichtete anschließend, so entstand ausschließlich 2-(2-Methoxyäthyl)cyclopentanon (**13**) (Ausb. 28%). Belichtung nach 4 h ergab ein Gemisch von 8% **9** und 18% **13**. Während des Aufbewahrens in 0,2 N NaOCH₃ wird die Acetylgruppe abgelöst, so daß bei anschließender Belichtung über **8** als Zwischenstufe das 7-Diaziobicyclo[3.2.0]heptan-1-olat (**10**) gebildet wird. **10** erfährt eine Retroaldol-Spaltung zu **12**, aus dem dann durch Reaktion mit Methanol **13** hervorgeht. Daß die Ringöffnung bereits auf der Stufe **6** oder **8** erfolgt, ist unwahrscheinlich; vor der Belichtung wurde im IR-Spektrum keine Carbonyl-Bande beobachtet.

Gutsche und Mitarbb.¹¹⁾ erhielten bei der alkalischen Spaltung von **11** in Methanol ein Produkt, das offenbar mit **13** identisch ist (übereinstimmender Schmp. der Dinitrophenyl-

5) *J. V. Paukstelis* und *J. Kao*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4783 (1972).

6) *P. D. Bartlett* und *T. Ando*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7518 (1970).

7) *K. E. Harding*, *J. W. Troffer* und *L. M. May*, *Syn. Commun.* **2**, 321 (1972).

8) *W. Kirmse* und *J. Alberti*, *Chem. Ber.* **106**, 236 (1973).

9) *W. G. Dauben* und *F. G. Willey*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1497 (1962).

10) *W. G. Dauben* und *G. H. Berezin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 468 (1963).

11) *D. M. Bailey*, *J. E. Bowers* und *C. D. Gutsche*, *J. Org. Chem.* **28**, 613 (1963).

hydrazone). Da jedoch beide Reaktionen (ausgehend von **4** oder **11**) die Desaminierung von **12** einschließen und unter Umlagerung verlaufen könnten, wurde **13** auf einem eindeutigen Weg synthetisiert. 2-(2-Hydroxyäthyl)cyclopentanon-äthylenacetal (**14**)¹² wurde zu **15** methyliert und dieses zu **13** hydrolysiert. Die Synthese bestätigte die auf Grund spektroskopischer Daten angenommene Struktur.

Experimenteller Teil

1-Acetoxybicyclo[3.2.0]heptan-7-on-tosylhydrazon (4): Zu 4.2 g *p*-Toluolsulfonhydrazid in 50 ml Methanol und 1 ml Pyridin tropfte man bei 40–50°C unter Rühren während 10 min 1.88 g (11.2 mmol) 1-Acetoxybicyclo[3.2.0]heptan-7-on (**3**)⁷⁾ in 5 ml Methanol, rührte noch 3 h bei 40°C, ließ auf Raumtemp. abkühlen, gab bis zur beginnenden Trübung Wasser zu und ließ im Kühlschrank auskristallisieren. Ausb. 2.0 g (53%), Schmp. 144–146°C (aus Äthanol/Wasser). IR (Nujol): 3210, 2920, 2855, 1740, (1600), (1345), 1240, 1168, (1090), (1062), (1045), (1020), (910), (816), (768), (665) cm⁻¹.

C₁₆H₂₀N₂O₄S (336.3) Ber. C 57.13 H 5.99 N 8.33 Gef. C 57.16 H 5.86 N 8.41

Belichtung von 4: 0.08–0.3 g **4** wurden in 15–20 ml 0.2 N NaOCH₃ in einem Quarz-Ringgefäß mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe Q 81 bei 25°C 30 min bestrahlt. Man gab Nortricyclanon als inneren Standard zu, verdünnte mit dem doppelten Volumen Wasser, sättigte mit Kochsalz, schüttelte dreimal mit Äther aus und trocknete über Natriumsulfat. GC: 50 m Kapillarsäule 12 G 3 (mit Polypropylenglycol belegt), 110°C, 2 ml N₂/min. Retentionszeiten: **9**¹⁰⁾ 16.6 min, **13** 18.6 min. PGC: 4.5 m-Säule mit 15% Polypropylenglycol und 3% KOH auf Chromosorb P, 160°C, 2.5 atü N₂. Belichtung sofort nach Auflösen: 26% **9**; nach 4 h Aufbewahren bei Raumtemp.: 8% **9** und 18% **13**; nach 10 h Aufbewahren bei Raumtemp.: 28% **13**.

2-(2-Methoxyäthyl)cyclopentanon-äthylenacetal (15): 10.5 g (61 mmol) 2-(2-Hydroxyäthyl)cyclopentanon-äthylenacetal¹²⁾ (**14**) in 100 ml Benzol tropfte man zu einer Suspension von 2.62 g (67 mmol) Natriumamid in 25 ml Benzol, erhitze 2 h unter Rückfluß, gab 38 g (0.27 mol) Methyljodid zu und rührte 12 h bei Raumtemp. und 2 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser wurde die Benzolphase abgetrennt, die wäßr. Phase ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp. 127–129°C/19 Torr, Ausb. 10.1 g (90%). — IR (Film): 2955, 2870, 1447, 1320, 1196, 1112, 1030, 947, 838 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS intern): s δ = 3.78 ppm (4H), t 3.26 (*J* = 7 Hz, 2H), s 3.20 (3H), m 2.1–1.1 (9H).

C₁₀H₁₈O₃ (186.3) Ber. C 64.49 H 9.74 Gef. C 64.46 H 9.75

2-(2-Methoxyäthyl)cyclopentanon (13): 10 g (53 mmol) **15** in 10 ml Äther wurden 6 h mit 50 ml 2 N HCl geschüttelt, die Ätherphase wurde abgetrennt, mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne verblieben 6.3 g (85%) Rohprodukt, das nach GC (Bedingungen wie oben) noch ca. 10% Verunreinigungen enthielt. Ein Teil wurde daher durch PGC gereinigt (2-m-Säule mit 10% Carbowax auf Chromosorb P, 60°C, 1.5 atü Helium). — IR (CCl₄): 2960, 2925, 2870, 1765, 1450, 1408, 1192, 1153, 1120 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS intern): t δ = 3.33 ppm (*J* = 7 Hz, 2H), s 3.18 (3H), m 2.3–1.2 (9H).

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.60 H 10.03

¹²⁾ S. Fujise, H. Uda, T. Ishikawa, H. Obara und A. Fujino, Nippon Kagaku Zasshi **82**, 62 (1961) [C. A. **57**, 16426f (1962)].