

279. Photolyse von 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-Derivaten

von H. U. Hostettler¹⁾

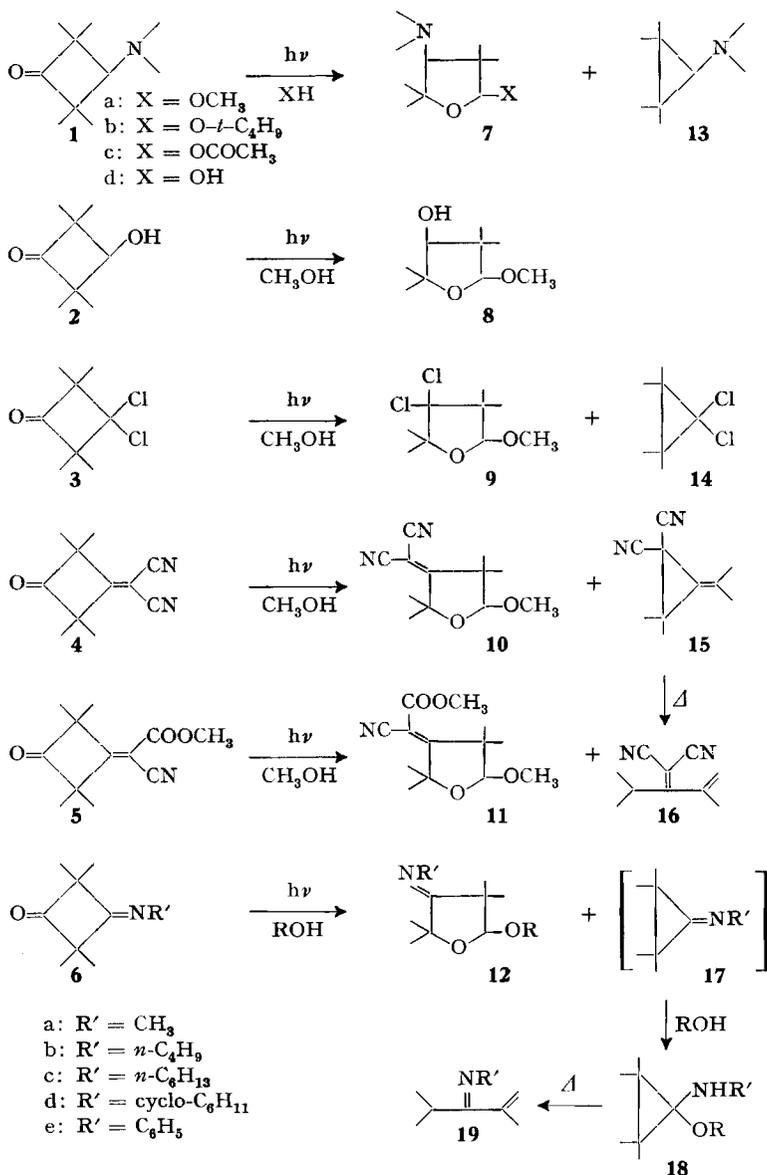
(6. IX. 66)

Wie schon seit langem bekannt ist [1], werden einfache, cyclische Ketone bei der Belichtung in der Gasphase teilweise zum nächstniedrigeren Cycloalkan decarbonyliert. In flüssiger Phase unterbleibt diese Reaktion meistens ganz zugunsten der Bildung von offenkettigen Produkten [1]. In letzter Zeit wurden jedoch verschiedene, in den α -Stellungen substituierte, cyclische Ketone gefunden, die sich in Lösung in guter Ausbeute photochemisch zum nächstniedrigeren Ring decarbonylieren liessen [2–9]. Besonders die Photoreaktionen von Tetramethylcyclobutan-1,3-dion sind von mehreren Autoren eingehend untersucht worden [3–8]. Aus dieser Verbindung bildet sich bei Belichtung zu 70–80% Tetramethylcyclopropanon und Tetramethyläthylen, während bei den restlichen 20–30% Spaltung in zwei Molekeln Dimethylketen stattfindet. Bei der Photolyse des Hexamethylcyclohexan-1,3,5-trions [8] [9] besteht die erste Reaktionsstufe in einer quantitativen Decarbonylierung zum Hexamethylcyclopentan-1,3-dion. Bei fortgesetzter Belichtung finden neben einer Umlagerung dieses Diketons teilweise weitere Decarbonylierungen statt, unter Bildung von Hexamethylcyclobutanon und Hexamethylcyclopropan. Im Hinblick auf diese Ergebnisse stellt sich die Frage, wieweit photochemische Decarbonylierungen und Bildung des um ein C-Atom niedrigeren Ringes generell bei cyclischen, in den α -Stellungen durch Methylgruppen blockierten Ketonen zu erwarten sind. Der vorliegende Beitrag zu diesem Problem befasst sich mit der Photolyse von 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-Derivaten, die in 3-Stellung verschieden substituiert sind.

Die Cyclobutanonderivate 1–6 wurden in Lösung bei Zimmertemperatur mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner belichtet. Wo nichts anderes erwähnt wird, wurden kleinere Mengen der gebildeten Produkte durch präparative Gas-Chromatographie isoliert und auf Grund der Elementaranalysen, IR.- und NMR.-Spektren identifiziert. Bei allen untersuchten Verbindungen fanden gleichzeitig *zwei* Photoreaktionen statt: die erwartete Decarbonylierung und, in den meisten Experimenten als überwiegende Reaktion, eine Umlagerung zu den Tetrahydrofuranderivaten 7–12, bei der aber gleichzeitig eine Protonen abgebende Verbindung vorhanden sein muss, die addiert wird. In inerten Lösungsmitteln, bei Abwesenheit eines geeigneten Protonendonators, wurden ausser den Decarbonylierungsprodukten nur kleinere Mengen nicht näher identifizierter dimerer Produkte gebildet, während die Hauptmenge des verschwundenen Ausgangsmaterials unter diesen Bedingungen verharzte. Die ausführlicheren Daten und Ausbeuten einiger typischer Experimente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei Belichtung der Verbindungen 1–6 in alkoholischer Lösung entstanden durch Umlagerung und Addition von Alkohol die semicyclischen Acetale 7a, b und 8–12.

¹⁾ Neue Adresse: F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A.G., Basel.



Die gas-chromatographisch bestimmten Ausbeuten lagen je nach Ausgangsmaterial zwischen 30 und 75% und wurden bei den einzelnen Verbindungen durch die Verwendung von Isopropanol oder *t*-Butanol anstelle eines primären Alkohols nicht erniedrigt. Aus 3-Dimethylamino-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutanon (**1**), der am eingehendsten untersuchten Verbindung, wurden bei Belichtung in Eisessig-Äther oder in wasserhaltigem Äther die Verbindungen **7c** bzw. **7d** erhalten. Das letztere Produkt entstand ebenfalls bei der Bestrahlung von **1** in wässriger, 2N Salzsäure. Analoge Reaktionen wurden auch bei der Photolyse von **1** in Gegenwart von *n*-Butylmercap-

Tabelle 1. *Ausgeführte Belichtungen*

Ausgangs- material	Lösungsmittel + Zusätze	Belichtungs- zeit	Umsatz	Ausbeuten ^{1a)}		semicyclisches Acetal ³⁾
				CO ⁴⁾	Decarboxylierungs- produkt ³⁾	
2 g 1	25 ml Äther	20 h ⁴⁾	94%	46%	38% 13	—
2 g 1	25 ml Methanol	20 h ⁴⁾	100%	40%	25% 13	37% 7a
10 g 1	40 ml <i>t</i> -Butanol	15 h ⁷⁾	100%	40%	40% 13	43% 7b
5 g 1	250 ml 2N HCl	5 h ⁷⁾	95%	49%	ca. 30% 13	ca. 50% 7d
40 g 1	250 ml Äther + 10 g Wasser	6 h ⁶⁾	97%	45%	45% 13	41% 7d ⁸⁾
1,4 g 1	25 ml Äther	3 h ⁵⁾	90%	52%	36% 13	25% 7c
2 g 2	+ 3 g Eisessig					
1 g 3	25 ml Methanol	6 h ⁵⁾	100%	24%	—	70% 8
1 g 3	25 ml Cyclohexan	6 h ⁵⁾	90%	65%	33% 14	—
5 g 4	25 ml Methanol	2 h ⁵⁾	95%	50%	35% 14	30% 9
5 g 4	200 ml Benzol	23 h ⁷⁾	95%	35%	35% 15+16	—
5 g 4	200 ml Methanol	11 h ⁷⁾	100%	40%	—	57% 10
10 g 5	250 ml Methanol	8 h ⁷⁾	90%	40%	—	58% 11
5 g 6a	25 ml Methanol	18 h ⁴⁾	88%	26%	23% 18a (R = CH ₃)	73% 12a (R = CH ₃)
2 g 6a	25 ml Äthanol	11 h ⁴⁾	87%	34%	23% 18a (R = C ₂ H ₅)	60% 12a (R = C ₂ H ₅)
3,8 g 6b	25 ml Isopropanol	22 h ⁴⁾	89%	34%	—	75% 12b (R = <i>iso</i> -C ₃ H ₇)
3,5 g 6c	25 ml Methanol	17 h ⁴⁾	100%	28%	17% 18c (R = CH ₃) + 19c	63% 12c (R = CH ₃)
1 g 6d	25 ml Methanol	3 h ⁴⁾	92%	22%	22% 18d (R = CH ₃) + 19d	71% 12d (R = CH ₃)
1 g 6e	25 ml Methanol	8 h ⁴⁾	81%	36%	ca. 20% 19e	ca. 30% 12e (R = C ₆ H ₅)

1a) Alle Ausbeuten beziehen sich auf die Menge des während der Belichtung verschwundenen Ausgangsmaterials.

2) Aus der Menge des abgeschiedenen Kohlenmonoxids bestimmt.

3) Aus den Gas-Chromatogrammen ermittelt.

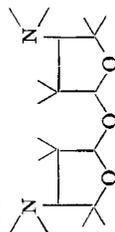
4) Hg-Hochdruckbrenner Q 81. Die Reaktionslösungen befinden sich in wassergekühlten zylindrischen Quarzgefäßen von 30 mm Durchmesser in 32 mm Abstand vom Brenner (Zentrumsabstand).

5) Hg-Hochdruckbrenner Q 600. Gleiche Anordnung wie bei 4), aber mit einem Zentrumsabstand von 40 mm.

6) Hg-Hochdruckbrenner Q 700 als Tauchlampe mit Wasserkühlung.

7) Hg-Hochdruckbrenner Q 81 als Tauchlampe mit Wasserkühlung.

8) Gleichzeitig wurden 11% folgenden dimeren Produktes gebildet:



tan, *t*-Butylamin oder Morpholin festgestellt, aber die Produkte **7** ($X = S$ -*n*-Butyl), **7** ($X = N$ -*t*-Butyl) und **7** ($X = \text{Morpholino}$) konnten infolge zahlreicher vorhandener Nebenprodukte und wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt werden. Dennoch zeigen diese Versuche, dass diese Umlagerungsreaktion prinzipiell unter Addition der verschiedensten Protonendonatoren stattfinden kann.

Die Strukturbestimmungen für die erhaltenen semicyclischen Acetale beruhen unter anderem auf der charakteristischen chemischen Verschiebung der Acetalwasserstoffe in den NMR.-Spektren ($\delta = 4,0\text{--}4,8$ ppm, $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm) und auf dem Vorkommen von mehreren starken Banden zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} in den IR.-Spektren. Bei den Verbindungen, bei denen zwei stereoisomere Formen möglich sind, wurden vielfach beide Isomere gebildet, die sich in der Regel nicht präparativ gaschromatographisch auftrennen liessen; hingegen konnten ihre Signale auf den NMR.-Spektren unterschieden werden.

Das Ausmass der gleichzeitig stattfindenden Decarbonylierung konnte aus dem Volumen des abgeschiedenen Kohlenmonoxids ermittelt werden. Pro Mol umgesetztes Ausgangsmaterial wurden je nach Verbindung zwischen $0,2$ und $0,65$ Mol Kohlenmonoxid entwickelt, wobei die Werte für die einzelnen Verbindungen durch die Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln nicht stark beeinflusst wurden. Die Ausbeuten an Cyclopropanverbindungen waren oft niedriger als der Menge des abgeschiedenen Kohlenmonoxids entsprechen würde. Bei einigen der photolysierten Cyclobutanonverbindungen konnten überhaupt keine Cyclopropane nachgewiesen werden, oder es wurden nur deren Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel oder Ringöffnungsprodukte isoliert. Am stabilsten erwiesen sich $N,N,2,2,3,3$ -Hexamethylcyclopropylamin (**13**) und $1,1$ -Dichloro- $2,2,3,3$ -tetramethylcyclopropan (**14**), die beide isoliert werden konnten. Bei der Photolyse des 3 -Hydroxy- $2,2,4,4$ -tetramethylcyclobutanons (**2**) wurden trotz 20% Kohlenmonoxidentwicklung auf dem Gaschromatogramm nur Spuren eines möglichen Decarbonylierungsproduktes festgestellt, was nicht ausreichte, um das Produkt zu charakterisieren. Nach der Belichtung von 3 -Dicyanomethylen- $2,2,4,4$ -tetramethylcyclobutanon (**4**) konnte durch Vakuumdestillation eine Fraktion erhalten werden, die NMR.-spektroskopisch als Gemisch von 85% $1,1$ -Dicyano- 2 -isopropyliden- $3,3$ -dimethylcyclopropan (**15**) und 15% 3 -Dicyanomethylen- $2,4$ -dimethyl- 1 -penten (**16**) analysiert wurde. Bei **15** handelt es sich nicht um das normalerweise erwartete, sondern um ein umgelagertes Decarbonylierungsprodukt. Beim Versuch der gaschromatographischen Isolierung von **15** findet in der Kolonne eine vollständige Umwandlung in **16** statt. Obwohl bei der Belichtung des 3 -(Methoxycarbonylcyanomethylen)- $2,2,4,4$ -tetramethylcyclobutanons (**5**) 40% Kohlenmonoxid abgespalten wurde, konnte kein Decarbonylierungsprodukt nachgewiesen werden.

Auch bei der Photolyse der SCHIFF'schen Basen **6a–e** in inerten Lösungsmitteln wurden keine Decarbonylierungsprodukte gefunden; hingegen liessen sich bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel die O,N -Ketale **18** nachweisen. Als Decarbonylierungsprodukt des 3 -Methylimino- $2,2,4,4$ -tetramethylcyclobutanons (**6a**) in Äthanol wurde das Ketal **18a** ($R = C_2H_5$) gaschromatographisch abgetrennt. Auch **18a** ($R = CH_3$), erhalten bei Belichtung von **6a** in Methanol, war relativ stabil. Die höheren Homologen **18b** ($R = \text{iso-}C_3H_7$) und **18c–e** ($R = CH_3$) erlitten jedoch im Gaschromatograph Zersetzung in die offenkettigen Verbindungen **19b–e**. Zweifelloos

wurden aber auch hier vorerst die O,N-Ketale **18** gebildet, denn durch Vakuumdestillation bei niedriger Temperatur konnte zum Beispiel **18c** ($R = CH_3$) angereichert und durch das NMR.-Spektrum identifiziert werden.

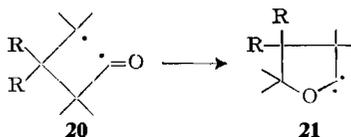
Obwohl die aus der Decarboxylierung der SCHIFF'schen Basen primär erwarteten Imino-tetramethyl-cyclopropane **17** nicht direkt nachgewiesen werden konnten, kann angenommen werden, dass sie intermediär gebildet wurden. Wahrscheinlich liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Photolyse des Tetramethylcyclobutan-1,3-dions, bei der das sehr reaktionsfähige Tetramethylcyclopropanon entsteht [10]. Die Bildung der Ketale **18** durch Addition von Alkohol an die C=N-Doppelbindung der Iminocyclopropane **17** entspricht genau der Reaktionsweise von Tetramethylcyclopropanon in Gegenwart von Alkohol [5] [7] [11].

Trotz verschiedenster Substituenten in 3-Stellung verhalten sich also die untersuchten Cyclobutanoderivate photochemisch sehr ähnlich. Unterschiede zeigten sich nur in der relativen Häufigkeit der beiden konkurrierenden Photoreaktionen und in der Stabilität und den Folgereaktionen der gebildeten primären Decarboxylierungsprodukte. Die Decarboxylierung erreichte aber allgemein nicht das Ausmass, das aus Analogie zum strukturell ähnlichen Tetramethylcyclobutan-1,3-dion [3–7] und zum Hexamethylcyclohexan-1,3,5-trion [8] [9] zu erwarten war. Ein weiterer Unterschied zur Photolyse des Tetramethylcyclobutan-1,3-dions besteht darin, dass eine 1,3-Aufspaltung des Cyclobutanrings, entsprechend der Bis-Fragmentierung jener Verbindung in Dimethylketen, bei den hier untersuchten Cyclobutanoderivaten nicht festgestellt wurde. Bei den gefundenen Umlagerungs- und Additionsreaktionen zu den semicyclischen Acetalen **7–12** handelt es sich um eine noch wenig bekannte Photoreaktion, die in analoger Form erst bei der Photolyse des 7,7-Dimethyl[3.2.0]bicyclohept-2-en-6-ons [12], des Cyclocamphanons [13] [14] und des Benzocyclobuten-1,2-dions [15] [16] beobachtet worden ist. Da sich bei allen diesen Substanzen die Keto-Gruppe in einem gespannten Ring befindet, ist anzunehmen, dass bei dieser Reaktion die durch die Ringerweiterung bewirkte Verminderung der Ringspannung eine Rolle spielt. Erstaunlicherweise ist eine entsprechende Reaktion bei der Photolyse des Tetramethylcyclobutan-1,3-dions in Alkohol nicht festgestellt worden [3–7].

Die Unempfindlichkeit der untersuchten Photoreaktionen gegenüber Sauerstoff und die Wirkungslosigkeit von Benzophenon als Sensibilisator lassen vermuten, dass diese Photoreaktionen von einem angeregten Singlettzustand ausgehen. Der photochemische Primärschritt dürfte in der Bildung eines Acyl-Alkyl-Biradikals **20** bestehen, wie dies auch für die Photolyse des Tetramethylcyclobutan-1,3-dions mehrfach vorgeschlagen wurde [4] [5]. Als Beweis für das Vorkommen dieses Biradikals bei 77° K dienen die ESR.-Spektren von **1** und **2**, aufgenommen nach Bestrahlung mit einem UV.-Brenner⁹⁾. Die beiden beobachteten Photoreaktionen können als zwei verschiedene Reaktionsweisen der Biradikale **20** dargestellt werden. Die Cyclopropanderivate bilden sich durch Kohlenmonoxidabspaltung und Ringschluss, während die Tetrahydrofuranringe der semicyclischen Acetale durch Ringschluss über das Sauerstoffatom aus **20** hervorgegangen sein müssen. Es wird angenommen, dass dabei

⁹⁾ Die ESR.-Spektren dieser Verbindungen, wie übrigens auch das Spektrum von bestrahltem Tetramethylcyclobutan-1,3-dion bestehen aus einem Septett und einem Singlett. Diese Information wird einer privaten Mitteilung von Dr. H. L. BROWNING, TENNESSEE EASTMAN RESEARCH LABORATORIES, Kingsport, Tenn., USA, verdankt.

primär die Carbene **21** gebildet werden, die sich mit hydroxylhaltigen Verbindungen zu den beobachteten Endprodukten umzusetzen vermögen oder die bei Abwesenheit eines solchen Reaktionspartners sich zu dimeren und polymeren Produkten vereinigen, ähnlich wie dies auch bei der Photolyse des Benzocyclobuten-1,2-dions gefunden



wurde [15] [16]. Die Annahme, dass intermediär die Carbene **21** gebildet werden, beruht zur Hauptsache auf der Analogie zur Photolyse des Cyclocamphanons und des Benzocyclobuten-1,2-dions, bei denen die entsprechenden Carbene mit Cyclohexen bzw. mit Isopropylen, Isobutylen oder Butadien abgefangen werden konnten [14] [15]. Von den in vorliegender Arbeit untersuchten Verbindungen wurde speziell das 3-Dimethylamino-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutanon (**1**) auf mögliche Additionsreaktion bei Belichtung in Anwesenheit verschiedener, überschüssiger Olefine geprüft, aber diese Versuche verliefen alle erfolglos¹⁰). Die Reaktionsträgheit der Carbene **21** gegenüber olefinischen Doppelbindungen dürfte in diesem Fall auf die sterische Hinderung durch die geminalen Dimethylgruppen zurückzuführen sein.

Die beschriebenen Photoreaktionen könnten ohne Zweifel auf weitere, anders substituierte 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-Derivate ausgedehnt werden. Da viele dieser Ausgangsmaterialien durch Cycloadditionen von Dimethylketen an geeignete Olefine oder durch Derivatbildung an einer Ketogruppe von Tetramethylcyclobutan-1,3-dion relativ leicht darstellbar sind, kann die Decarbonylierung dieser Verbindungen, wie zum Beispiel die Bildung von **13** aus **1**, zur präparativen Darstellung von substituierten Cyclopropanverbindungen Verwendung finden.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Verbindung **1** entsteht bei der Addition von Dimethylketen an N,N-Dimethylisobutenylamin [17]. Alle andern Ausgangsmaterialien wurden aus Tetramethylcyclobutan-1,3-dion hergestellt, nämlich **2** durch partielle katalytische Hydrierung [18], **3** durch Einwirken von Phosphorpentachlorid, **4** und **5** durch Kondensation mit Malodinitril bzw. Cyanoessigsäure-methylester [19] und die SCHIFF'schen Basen **6a-e** durch Kondensation mit den entsprechenden Aminen nach dem für **6e** publizierten Verfahren [20].

Für die Überlassung einiger dieser Verbindungen dankt der Autor den Herren Dres. M. HARRIS, TH. HAUG und R. WARZAWSKI (alle EASTMAN RESEARCH AG).

Belichtungen: Die Ausgangssubstanzen wurden in Mengen von 1–40 g in Quarzapparaturen unter Stickstoff in geeigneten Lösungsmitteln belichtet, wobei je nach Substanzmenge verschiedene Quecksilber Hochdruckbrenner (Q81, Q600 und Q700 der QUARZLAMPEN-GESELLSCHAFT HANAU) Verwendung fanden. Das abgespaltene Kohlenmonoxid wurde über einer gesättigten Natriumchloridlösung aufgefangen und gemessen. Die Dauer der Belichtung wurde in den meisten Fällen so gewählt, dass das Ausgangsmaterial nahezu vollständig umgesetzt wurde. Für die gas-chromatographischen Analysen der belichteten Lösungen standen ein AEROGRAPH 1520 und ein F & M-Modell 810 Gas-Chromatograph zur Verfügung. Beide Geräte waren mit $1/8$ "-Kolonnen

¹⁰) Einzig ein bei Belichtung von **1** in Cyclohexen in 10% Ausbeute gebildetes Produkt konnte zwar NMR.-spektroskopisch als Additionsprodukt erkannt werden; es handelte sich aber nicht um die erwartete Spiro-Cyclopropanverbindung, sondern um ein möglicherweise daraus durch Öffnung des Cyclopropanrings hervorgegangenes Isomeres.

aus rostfreiem Stahl und FID.-Detektoren ausgerüstet. Als stationäre Phasen wurden Apiezon L, Silicone SE-30 und Emulphor-O (alle auf Chromsorb W, 80/100 mesh) verwendet. Zur angenähernten quantitativen Auswertung der Gas-Chromatogramme wurden Korrekturfaktoren für die FID.-Detektoren nach den Regeln von ACKMAN [21] abgeschätzt. Die präparativen Abtrennungen wurden mit einem AEROGRAF 350-B Gas-Chromatograph auf $10' \times \frac{3}{8}''$ Stahlkolonnen durchgeführt.

Spektren: Die IR.-Spektren wurden auf einem BECKMAN IR-5 Spektrophotometer, die NMR.-Spektren auf einem VARIAN A-60 Spektrometer aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als inneren Standard. Wo nichts angegeben wird, sind die Linien Singlette, im übrigen bedeuten *d* = Duplett, *tr* = Triplet, *qu* = Quartett, *sept* = Septett und *br* = breite Linie. In Klammern sind zudem die Intensitäten und teilweise die Zuordnungen angegeben.

Beschreibung der Produkte

trans-5-Methoxy-tetrahydro-*N,N,2,2,4,4*-hexamethyl-3-amino-furan (**7a**). Unmittelbar nach der Belichtung waren beide möglichen Isomeren im Verhältnis 1:4 vorhanden. Nach der Umwandlung in die Hydrochloride und Rückverwandlung in die freien Amine lag nur noch das von Anfang an häufigere Isomere vor, dem aus chemischen Gründen und wegen seiner längeren Retentionszeit auf Apiezon L die *trans*-Konfiguration zugeschrieben wird. NMR. (CCl_4): 1,10 (6H), 1,29 (3H), 1,32 (3H), 2,21 (6H), 2,24 (1H), 3,23 (3H), 4,06 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 1186, 1100, 1066, 1040, 973, 940 cm^{-1} .

trans-5-*t*-Butoxy-tetrahydro-*N,N,2,2,4,4*-hexamethyl-3-amino-furan (**7b**). Das *cis*-Isomere wurde nur in Spuren gebildet. NMR. (CCl_4): 1,02 (3H), 1,08 (3H), 1,17 (9H), 1,23 (3H), 1,34 (3H), 2,20 (6H), 2,25 (1H), 4,42 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 1193, 1087, 1033, 1020, 1008 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$ (243,4) Ber. C 69,09 H 12,01 N 5,76% Gef. C 68,85 H 11,92 N 5,88%

5-Hydroxy-tetrahydro-*N,N,2,2,4,4*-hexamethyl-3-amino-furan (**7d**). Es wurde nur ein Isomeres gebildet, für dessen Konfiguration keine Anhaltspunkte bestehen. NMR. (CDCl_3): 1,15 (3H), 1,20 (3H), 1,38 (3H), 1,48 (3H), 2,31 (6H), 2,42 (1H), 4,0 (*br*, OH), 4,78 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 3623, 3380, 1190, 1080, 1030, 1005, 915, 900 cm^{-1} .

5-Acetoxytetrahydro-*N,N,2,2,4,4*-hexamethyl-3-amino-furan (**7c**). Es entstand nur ein Isomeres. NMR. (CDCl_3): 1,13 (3H), 1,22 (3H), 1,41 (6H), 2,07 (3H), 2,21 (6H), 2,38 (1H), 5,74 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 1730, 1248, 1110, 1050, 1010, 965 cm^{-1} .

Tetrahydro-3-hydroxy-5-methoxy-2,2,4,4-tetramethyl-furan (**8**). Die *cis-trans*-Isomeren wurden im Verhältnis 3:7 gebildet und konnten auf Emulphor-O als stationärer Phase gas-chromatographisch isoliert werden. Der Verbindung mit der längeren Retentionszeit wurde die *trans*-Konfiguration zugeschrieben.

cis-Verbindung, NMR. (CDCl_3): 1,09 (3H), 1,13 (3H), 1,29 (3H), 1,38 (3H), 2,23 (*d*, *br*, *J* = 11 Hz, OH), 3,33 (3H), 3,40 (*d*, *br*, *CH*-OH), 4,42 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 3580, 1090, 1072, 1033, 960, 948, 932 cm^{-1} .

trans-Verbindung, NMR. (CDCl_3): 1,02 (3H), 1,08 (3H), 1,22 (3H), 1,34 (3H), 2,10 (*br*, OH), 3,33 (3H), 3,89 (*br*, *CH*-OH), 4,41 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 3620, 3480, 1180, 1092, 1030, 972, 935 cm^{-1} . $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ (174,2) Ber. C 62,04 H 10,41% Gef. C 62,09 H 10,32%

3,3-Dichlorotetrahydro-5-methoxy-2,2,4,4-tetramethyl-furan (**9**). NMR. (CDCl_3): 1,32 (3H), 1,34 (3H), 1,56 (3H), 1,58 (3H), 3,41 (3H), 4,67 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 1108, 1040, 933, 910 cm^{-1}

3-Dicyanomethylentetrahydro-5-methoxy-2,2,4,4-tetramethyl-furan (**10**). NMR. (CDCl_3): 1,37 (3H), 1,48 (3H), 1,65 (6H), 3,37 (3H), 4,61 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 2240, 1615, 1180, 1102, 1046, 980, 942 cm^{-1} .

3-(Cyanomethoxycarbonylmethylen)-tetrahydro-5-methoxy-2,2,4,4-tetramethyl-furan (**11**). Die beiden Isomeren konnten nicht getrennt werden. Da sie im Verhältnis 1:1 gebildet wurden, war auch eine Unterscheidung der Signale auf dem NMR.-Spektrum nicht möglich. NMR. (CDCl_3): 1,20 (3H), 1,40 (3H), 1,42 (3H), 1,50 (3H), 1,58 (3H), 1,63 (3H), 1,69 (3H), 1,71 (3H), 3,35 (3H, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3,37 (3H, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3,83 (3H, $\text{CH}_2\text{OCO}-$), 3,86 (3H, $\text{CH}_2\text{OCO}-$), 4,53 (1H), 4,58 (1H) ppm; IR. (CCl_4): 2220, 1740, 1605, 1240, 1180, 1158, 1130, 1100, 1050, 978, 940 cm^{-1} .

Sämtliche Angaben über die Verbindungen **12a-e** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei allen diesen Produkten wurde ein 2:3-Isomeren-Gemisch isoliert, das sich nicht auftrennen liess.

Tabelle 2. NMR.- und IR.-Daten für Verbindungen 12a-e

Verbindung (Lösungsmittel)	Methyl- gruppen am Ring (ppm)	Acetal- wasser- stoff (ppm)	=N-R (ppm)	-O-R (ppm)	Charakteristische IR.-Banden (cm ⁻¹)
12a, R = CH₃ (CCl₄)					
1. Isomeres	0,98 1,42	4,47	3,22	3,32	1700(C=N), 1190
	1,08 1,42				1100, 1054,
2. Isomeres	1,22 1,27	4,33	3,31	3,31	1022, 974
	1,22 1,27				
12a, R = C₂H₅ (CCl₄)					
1. Isomeres	0,98 1,39	4,56	3,22	CH ₃ verdeckt,	1693(C=N), 1100,
	1,08 1,43			3,55 und 3,78	1053, 1020, 990
2. Isomeres	1,15 1,28	4,43	3,29	(2H, CH ₂) ¹¹⁾	
	1,22 1,28				
12b, R = iso-C₃H₇ (CDCl₃)					
1. Isomeres	1,04 1,44	4,78	0,92 (<i>tr</i> , 3H)	1,19 (<i>d</i> , 6H)	1689 (C=N),
	1,06 1,47		1,4 (<i>br</i> , 4H)	3,93 (<i>sept</i> , 1H)	1123, 1086, 1051,
2. Isomeres	1,17 1,30	4,65	3,43 (<i>tr</i> , 2H)	1,11 (<i>d</i> , 6H)	1019, 1000, 944
	1,22 1,37			3,92 (<i>sept</i> , 1H)	
12c, R = CH₃ (CDCl₃)					
1. Isomeres	1,07 1,47	4,59	0,88 (<i>tr</i> , 3H)		1693 (C=N), 1186
	1,14 1,47		1,4 (<i>br</i> , 8H)	3,37	1100, 1061, 1022,
2. Isomeres	1,25 1,32	4,45	3,5 (<i>tr</i> , 2H)		974
	1,28 1,36				
12d, R=CH₃ (CDCl₃)					
1. Isomeres	1,05 1,45	4,59	1,5 (<i>br</i> , 10H)		1685 (C=N), 1182
	1,12 1,45				1100, 1057,
2. Isomeres	1,25 1,30	4,45	3,5 (<i>br</i> , 1H)	3,37	1020, 975
	1,30 1,36				
12e, R=CH₃ (CDCl₃)					
1. Isomeres	nicht	4,67			1694 (C=N), 1592,
2. Isomeres	aufgelöst	4,47	6,6-7,4 (5H)	3,38	1185, 1099, 1058,
					1023, 1012, 974,
					941, 695

N-(5-Äthoxy-dihydro-2,2,4,4-tetramethyl-3(2H)-furyliden)-methyl-amin (**12a**, R = C₂H₅).

C₁₁H₂₁O₂N (199,3) Ber. C 66,29 H 10,62 N 7,03% Gef. C 66,20 H 10,57 N 7,09%

N-(5-Isopropoxydihydro-2,2,4,4-tetramethyl-3(2H)-furyliden)-*n*-butylamin (**12b**, R = iso-C₃H₇).

C₁₅H₂₉O₂N (255,4) Ber. C 70,54 H 11,44 N 5,48% Gef. C 70,59 H 11,55 N 5,56%

N,N,2,2,3,3-Hexamethylcyclopropylamin (**13**). NMR. (CDCl₃): 0,84 (1H), 1,01 (6H), 1,04 (6H), 2,19 (6H) ppm; IR. (CCl₄): 1282, 1203, 1150, 1085, 902 cm⁻¹.

C₉H₁₉N (141,3) Ber. C 76,52 H 13,56 N 9,92% Gef. C 76,48 H 13,61 N 9,99%

1,1-Dichloro-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (**14**). NMR. (CDCl₃): 1,22 (12H) ppm; IR. (CCl₄): 1042, 1000, 952, 892, 852 cm⁻¹.

1,1-Dicyano-2-isopropyliden-3,3-dimethyl-cyclopropan (**15**) konnte nur als Gemisch mit 15% **16** erhalten werden. NMR. (CDCl₃): 1,56 (6H), 1,91 (3H), 1,99 (3H) ppm.

¹¹⁾ Die beiden Wasserstoffe der Methylengruppe sind magnetisch nicht gleichwertig und bilden mit der Methylgruppe ein ABX₃-System.

$$J_{AB} = 9,5 \text{ Hz}, J_{AX} = J_{BX} = 7,2 \text{ Hz}.$$

3-Dicyanomethylen-2,4-dimethyl-1-penten (**16**). NMR. (CDCl₃): 1,23 (*d*, $J = 7,0$ Hz, 6H), 2,00 (Multiplett, 3H), 3,25 (*sept*, 1H), 5,02 (*br*, 1H), 5,39 (*br*, 1H) ppm.

1-Methoxy-N,2,2,3,3-pentamethyl-cyclopropyl-amin (**18a**, $R = CH_3$). Nur als Gemisch mit **6a** isoliert. NMR (CCl₄): 1,01 (12H), 1,86 (*br*, NH), 2,31 (CH₃NH-), 3,10 (CH₃O-) ppm.

1-Äthoxy-N,2,2,3,3-pentamethyl-cyclopropyl-amin (**18a**, $R = C_2H_5$). NMR. (CDCl₃): 1,03 (6H), 1,07 (6H), 1,21 (*tr*, 3H), 1,85 (*br*, NH), 2,37 (CH₃NH-), 3,35 (*qu*, 2H) ppm; IR. (CCl₄): 1112, 1086 cm⁻¹.

C₁₀H₂₁ON (171,3) Ber. C 70,12 H 12,36 N 8,18% Gef. C 69,84 H 12,26 N 8,25%

N-n-Hexyl-1-methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropyl-amin (**18c**, $R = CH_3$). Nur als Gemisch mit **12c**, $R = CH_3$ isoliert. NMR. (CDCl₃): 1,05 (12H), 0,88 (*tr*, 3H), 1,32 (*br*, 8H), 2,58 (*tr*, 2H), 3,18 (CH₃O-) ppm.

3-n-Hexylimino-2,4-dimethyl-1-penten (**19c**). NMR. (CDCl₃): 0,87 (*tr*, 3H), 1,09 (*d*, $J = 7,0$ Hz, 6H), 1,3 (*br*, 8H), 1,80 (*br*, 3H), 2,58 (*sept*, 1H), 3,29 (*tr*, 2H), 4,62 (*br*, 1H), 5,05 (*br*, 1H) ppm.

3-Phenylimino-2,4-dimethyl-1-penten (**19e**). NMR. (CCl₄): 1,18 (*d*, $J = 7,0$ Hz, 6H), 1,53 (*br*, 3H), 2,75 (*sept*, 1H), 4,79 (*br*, 1H), 4,98 (*br*, 1H), 6,5–7,3 (5H) ppm; IR. (CCl₄): 1647, 1625, 1602, 1064, 906, 693 cm⁻¹.

SUMMARY

The photochemical reactions of the 2,2,4,4-tetramethylcyclopropanones **1–6** carrying various substituents in 3-position were investigated. The major reaction in alcoholic solution or in the presence of other protic compounds was the formation of the semicyclic acetals **7–12**. Parallel to this reaction decarbonylation occurred, leading to stable cyclopropane derivatives in some cases, depending on the substituents present. Cyclopropanes with an exocyclic double bond underwent ring opening easily or, in case of an exocyclic carbon-nitrogen double bond, added alcohol, thus forming cyclopropanone O,N-ketals. Alkyl-acyl biradicals are proposed as common intermediates for both photoreactions. Based on analogy to similar photoreactions reported in the literature, the formation of the semicyclic acetals is assumed to involve a carbene intermediate.

EASTMAN RESEARCH AG, 8048 Zürich,
Subsidiary of EASTMAN KODAK COMPANY

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. SRINIVASAN, «Advances in Photochemistry», Vol. 1, W. A. NOYES, G. S. HAMMOND, J. N. PITTS, Editors, New York 1963, S. 83.
- [2] D. C. ENGLAND, J. Amer. chem. Soc. *83*, 2205 (1961); K. MISLOW & A. J. GORDON, *ibid.* *85*, 3521 (1963); G. QUINKERT, K. OPITZ, W. W. WIERSDORFF & J. WEINLICH, Tetrahedron Letters *1963*, 1863; R. C. COOKSON, Pure Appl. Chemistry *9* (No. 4), 581 (1964).
- [3] N. J. TURRO, G. W. BYERS & P. A. LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. *86*, 955 (1964).
- [4] R. C. COOKSON, M. J. NYE & G. SUBRAHMANYAM, Proc. chem. Soc. *1964*, 144.
- [5] H. G. RICHEY, JR., J. M. RICHEY & D. C. CLAGETT, J. Amer. chem. Soc. *86*, 3906 (1964).
- [6] P. A. LEERMAKERS, G. F. VESLEY, N. J. TURRO & D. C. NECKERS, J. Amer. chem. Soc. *86*, 4213 (1964).
- [7] N. J. TURRO, P. A. LEERMAKERS, H. R. WILSON, D. C. NECKERS, G. W. BYERS & G. F. VESLEY, J. Amer. chem. Soc. *87*, 2613 (1965).
- [8] R. C. COOKSON, A. G. EDWARDS, J. HUDEC & M. KINGSLAND, Chem. Comm. *1965*, 98.
- [9] H. U. HOSTETTLER, Tetrahedron Letters *1965*, 1941.
- [10] I. HALLER & R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. *87*, 1144 (1965); N. J. TURRO, W. B. HAMMOND & P. A. LEERMAKERS, *ibid.* *87*, 2774 (1965).
- [11] N. J. TURRO, W. B. HAMMOND, P. A. LEERMAKERS & H. T. THOMAS, Chemistry & Ind. *1965*, 990.
- [12] H. U. HOSTETTLER, Tetrahedron Letters *1965*, 687.

- [13] P. YATES & L. KILMURRY, *Tetrahedron Letters* 1964, 1739.
 [14] P. YATES & L. KILMURRY, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1563 (1966).
 [15] H. A. STAAB & J. IPARTSCHI, *Tetrahedron Letters* 1966, 583.
 [16] R. F. C. BROWN & R. K. SOLLY, *Tetrahedron Letters* 1964, 169.
 [17] R. H. HASEK & J. C. MARTIN, *J. org. Chemistry* 28, 1468 (1963).
 [18] L. L. MILLER, «Structure of Some Derivatives of Dimethylketene», Ph. D. Thesis, Cornell University, 1937.
 [19] E. A. LALANCETTE & R. E. BENSON, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4867 (1961).
 [20] R. H. HASEK, E. U. ELAM & J. C. MARTIN, *J. org. Chemistry* 26, 4340 (1961).
 [21] R. G. ACKMAN, *J. Gas Chromat.* 2, 173 (1964).

280. Über eine neuartige Substitutionsreaktion am Chinoxalinsystem: nucleofuge Carbonamid- und Carbonester-Gruppen

von H. Dahn und H. Moll

(9. IX. 66)

In der Literatur sind eine ganze Reihe Reaktionen an den C-Atomen 2 und 3 des Chinoxalinringes beschrieben [1]. Nucleofuge Substituenten, wie Halogen, können oft mit Hilfe der üblichen Solvolysereaktionen ausgetauscht werden, z. B. durch $-OH$ [2], $-OR$ und $-NR_2$ [2] [3]. Die Alkoxygruppe ist gegen Alkalien ziemlich stabil, wird aber in saurem Milieu leicht hydrolysiert [4] [5]¹⁾, während die NH_2 -Gruppe sauer und alkalisch durch $-OH$ ersetzt werden kann [4] [6]. Bei diesen Reaktionen handelt es sich um bekannte Abgangsgruppen; im folgenden berichten wir über einen neuen, unerwarteten Substituentenaustausch in der 2-Stellung des Chinoxalinringes, bei dem Carbonamid- und Carbonester-Gruppen durch Nucleophile ersetzt werden.

Bei Untersuchungen über die Reaktionsprodukte von *o*-Phenylendiamin mit Polycarbonylverbindungen wurde 3-Anisoyl-chinoxalin-2-carbonamid (Ib) hergestellt [7]; zur Charakterisierung der Ketogruppe sollte diese Verbindung durch Kochen mit

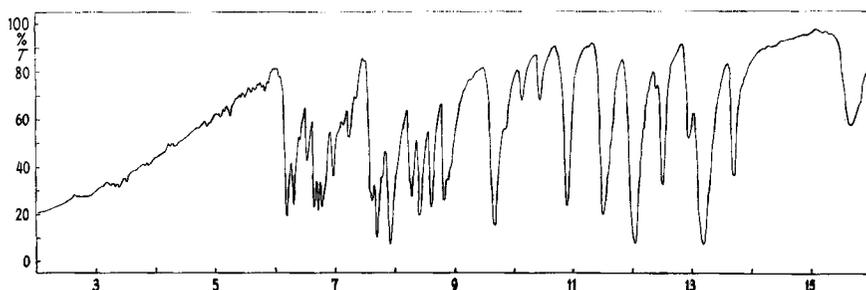


Fig. 1. IR-Spektrum (in KBr) von 3-(*p*-Methoxyphenyl)-isoxazolo[4,5-*b*]chinoxalin (IIIb)

¹⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von H. MOLL & J.-P. FUMEAUX erfolgt die Spaltung von 2-Methoxychinoxalin zwischen Sauerstoff und Chinoxalinring; es existiert auch eine langsame Verdrängung der Methoxygruppe in alkalischem Milieu.