

- [7] *I. Jezo*, Chem. Zvesti 17, 126 (1963) [Chem. Abstr. 60, 4139c (1964)]; *I. Jezo & I. Luzak*, Chem. Zvesti 20, 586 (1966) [Chem. Abstr. 65, 18669b [1966]]; *K. Heyns & H. Koch*, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forschg. 145, 76 (1971); *J. A. Newell, M. E. Mason & R. S. Matlock*, J. agric. Food Chemistry 15, 767 (1967); *P. E. Koehler, M. E. Mason & J. A. Newell*, *ibid.* 17, 393 (1969); *A. Ferretti & V. P. Flanagan*, *ibid.* 19, 245 (1971).
- [8] *I. Flament*, J. agric. Food Chemistry, en préparation.
- [9] *B. van der Wal, G. Sipma, D. K. Ketenes & A. T. J. Semper*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 87, 238 (1968).
- [10] *B. van der Wal, D. K. Ketenes, J. Stoffelsma, G. Sipma & A. T. J. Semper*, J. agric. Food Chemistry 19, 276 (1971).
- [11] *I. Flament, B. Willhalm & M. Stoll*, Helv. 50, 2233 (1967).
- [12] *I. M. Goldman, J. Seibl, I. Flament, F. Gautschi, M. Winter, B. Willhalm & M. Stoll*, Helv. 50, 694 (1967).
- [13] *P. Friedel, V. Krampl, T. Radford, J. A. Renner, F. W. Shephard & M. A. Gianturco*, J. agric. Food Chemistry 19, 530 (1971).
- [14] *H. A. Bondarovich, P. Friedel, V. Krampl, J. A. Renner, F. W. Shephard & M. A. Gianturco*, J. agric. Food Chemistry 15, 1093 (1967).
- [15] *K. Grob*, Helv. 51, 718 (1968).
- [16] *B. Klein & P. Spoerri*, J. Amer. chem. Soc. 72, 1844 (1950); 73, 2949 (1951).

## 205. Farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven\*)

### Eine neue 1,2-Dioxolan-Umlagerung

von **W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte** und **G. Ohloff**

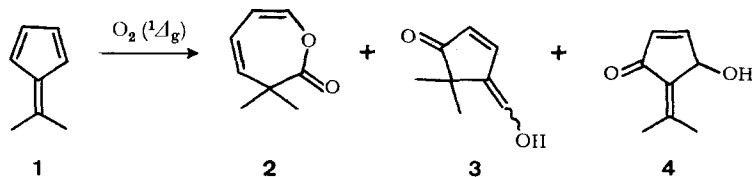
*Firmenich & Cie.*, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. *Roger Firmenich* zum 65. Geburtstag gewidmet

(6. IX. 71)

*Summary.* The dye sensitized photo-oxygenation of 6,6-dimethylfulvene (**1**) in solution at 15° gives enol lactone **2**, along with ketoles **3** and **4**. The following mechanism is proposed: initially formed endoperoxide **11** undergoes a 1,2-dioxolan rearrangement to give allen epoxide **12**, which then isomerizes to cyclopropanone **13**. **13** can then cyclise to give **2** and **3**.

Photochemisch erzeugter Singulett-Sauerstoff,  $O_2(^1\Delta_g)$ , reagiert mit 6,6-Dimethylfulven (**1**)<sup>1)</sup> in Lösung bei 15–20° zu den Verbindungen **2**, **3** und **4**, die durch Kombi-



\*) vorgetragen auf dem SCB-Symposium in Leuven (Belgien), 14. 9. 71.

1) Die ersten Untersuchungen zur sensibilisierten Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven sind von *Hasselmann* ausgeführt worden [1]. Dabei scheint der Ketoalkohol **4** erhalten worden zu sein [2]. Aktivierungsenergie und -entropie sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Photo-Oxygenierungs-Reaktion wurden bestimmt [2].

nation von fraktionierter Destillation, Kristallisation und präparativer Gas-Chromatographie getrennt werden können.

Nach Aufnahme von etwa 1,1 Mol-Äqu. Sauerstoff war **1** vollständig umgesetzt<sup>2)</sup>. Ein bei  $-30^\circ$  durchgeführter Belichtungsansatz reagierte mit KJ/Eisessig stark peroxidisch; eine Eigenschaft, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur verlor. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte **2**, **3** und **4** erwies sich als stark abhängig von der Polarität bzw. Basizität des verwendeten Lösungsmittels (s. Tabelle).

*Gas-chromatographisch<sup>a)</sup> ermittelte Verhältnisse von 2, 3 und 4 bei der Reaktion von 1 mit O<sub>2</sub> ( $^1\Delta_g$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln*

Lösungsmittel	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	Gesamtausbeute %
Methylenchlorid <sup>b)</sup>	7	1	2	60–70
Methanol <sup>c)</sup> d)	6	1	14	60–70
Pyridin <sup>c)</sup> d)	2	1	15	50

a) 3 m Carbowax, 100–200°, 15°/Min., Flächenverhältnisse.

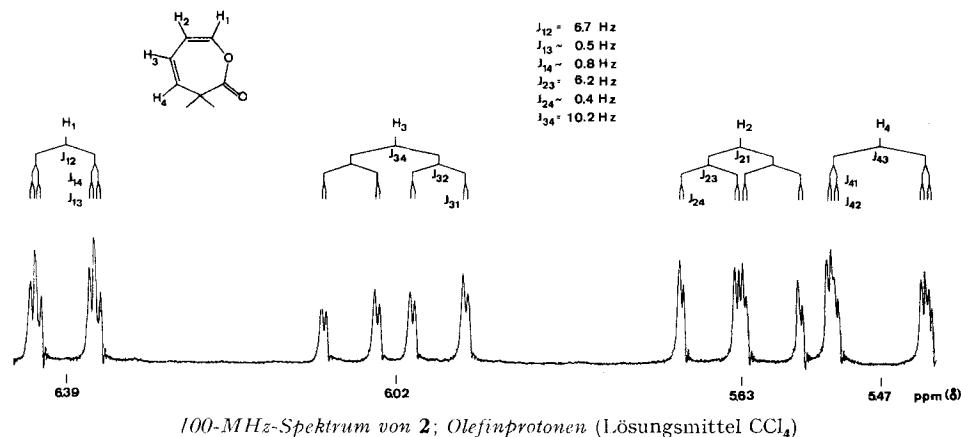
b) Sensibilisator: Hämatoporphyrin.

c) Sensibilisator: Rose Bengale.

d) Während die Reaktion in Methylenchlorid sehr einheitlich unter Bildung von **2**, **3** und **4** verlief, wurden in Pyridin und besonders in Methanol in geringer Menge noch mehrere nicht identifizierte Nebenkomponenten gebildet.

Die Struktur von **2**, **3** und **4** folgt aus analytischen und spektralen Daten sowie aus ihrem chemischen Verhalten. Alle drei Verbindungen stellen nach Massenspektrum ( $M^+ 138$ ) und Elementaranalyse ( $C_8H_{10}O_2$ ) Additionsprodukte von Sauerstoff an 6,6-Dimethylfulven (**1**) dar.

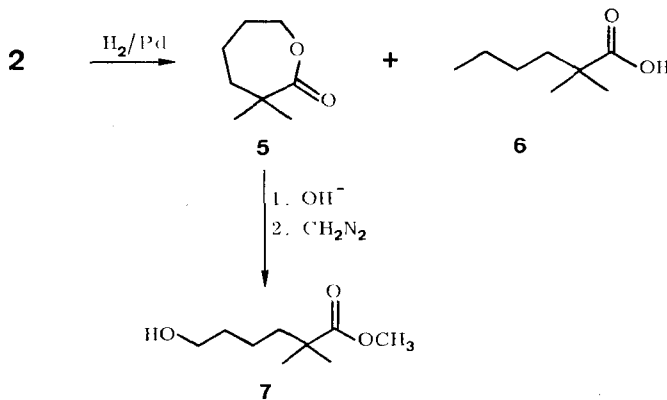
Starke IR.-Absorptionen bei **2** im Bereich von  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ );  $1640$  und  $1603\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ );  $1270$  und  $1092\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ) und  $790$  und  $730\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C=C}$ ) weisen auf eine  $-\text{CO-O-C=C}$ -Gruppierung hin. Das UV.-Spektrum mit  $\lambda_{\text{max}} = 243\text{ nm}$  ( $\epsilon = 6400$ , Äthanol) spricht für ein konjugiertes Doppelbindungssystem. Im NMR.-Spektrum



<sup>2)</sup> Die leicht verlaufende Autoxydation von **1** zum bekannten Fulvendiperoxid ( $C_8H_{10}O_4$ , Zersetzungspunkt  $130^\circ$ ) [3] konnte durch Zusatz von Hydrochinon fast vollständig unterdrückt werden.

(60 MHz) findet man neben einem sechs Protonen entsprechenden Singulett bei  $\delta = 1,3$  ppm ( $\begin{smallmatrix} H_3C \\ H_3C \end{smallmatrix} > C <$ ) ein Multipllett zwischen 5,3 und 5,6 ppm (5 Olefinprotonen). Dieses Multipllett wird bei 100 MHz<sup>3)</sup> zu einem Spektrum 1. Ordnung aufgelöst, dem leicht alle chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der 4 Protonen entnommen werden können.

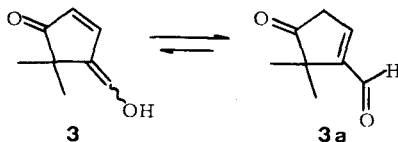
Verbindung **2** liess sich unter Aufnahme von 2 Mol-Äqu. Wasserstoff katalytisch hydrieren. Neben dem gesättigten Lacton **5** entstand unter Hydrogenolyse 2,2-Dimethylcapronsäure (**6**) (Verhältnis **5**:**6** etwa 7:3). Das Lacton **5** wurde zur 6-Hydroxy-2,2-dimethylcapronsäure verseift, die sich mit Diazomethan zum Ester **7** umsetzen liess.



Verbindung **3** ist eine gelbe kristalline Substanz, die sich bei 109–112° zersetzt. Ihr UV.-Spektrum mit  $\lambda_{max} = 321$  nm ( $\epsilon = 15300$ , Äthanol) weist auf ein ausge dehntes konjugiertes System hin. Im IR.-Spektrum (KBr) zeigt die Verbindung keine Absorption im Carbonylbereich, dagegen intensive und breite Absorptionen um 1630  $cm^{-1}$  (Spitzen bei 1640 und 1620  $cm^{-1}$ , Schulter bei 1680  $cm^{-1}$ ) und zwischen 3000 und 2500  $cm^{-1}$  ( $\nu OH$ ). Dieses Spektrum ist typisch für Enole und mit Struktur **3** vereinbar<sup>4)</sup>. Ebenso ist das NMR.-Spektrum in  $d_6$ -Methanol in voller Übereinstimmung mit Formel **3**:  $\delta = 7,84$  ppm/D ( $J = 6$  Hz)/1P,  $\begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix} = C = \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ ;  $\delta = 6,95$  ppm/S/1P,  $-CHOD$ ;

$\delta = 5,78$  ppm/D ( $J = 6$  Hz)/1P,  $\begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix} = C = \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ ;  $\delta = 1,22$  ppm/S/3P,  $\begin{smallmatrix} H_3C \\ H_3C \end{smallmatrix} > C < -CO$ .

In Chloroform stellt sich, wie IR.- und NMR.-Spektren zeigen, ein Keto-Enol-Gleichgewicht zwischen **3** und **3a** ein:



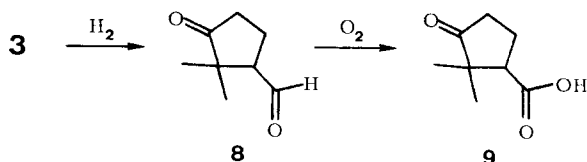
<sup>3)</sup> Für Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-Spektren danken wir Herrn Professor von Philipsborn, Universität Zürich.

<sup>4)</sup>  $\nu C=O$  von  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Ketonen liegt bei 1665  $cm^{-1}$  [4].

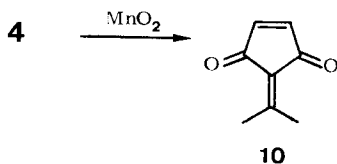
Im IR.-Spektrum erscheint eine scharfe, intensive Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{-C=O}$ , Cyclopentanon) und eine weitere starke Absorptionsbande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  (zusammen mit einer schwachen Bande bei  $2700\text{ cm}^{-1}$ :  $=\text{C-CHO}$ ). Daneben findet man aber noch, wenn auch schwach, die OH-Schwingung der Enolform bei  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

Das Tautomerengleichgewicht  $3 \rightleftharpoons 3a$  lässt sich besonders deutlich im NMR.-Spektrum verfolgen. Gleich nach dem Auflösen der Kristalle erhält man ein Spektrum mit den Signalen beider Formen:  $\delta = 7,73\text{ ppm/D}$  ( $J = 5,8\text{ Hz}$ ),  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ;  $6,99\text{ ppm/S}$ :  $=\text{CHOH}$ ;  $5,87\text{ ppm/D}$  ( $J = 5,8\text{ Hz}$ ),  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ;  $\sim 7,9\text{ ppm/breit}$ , verschwindet beim Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $-\text{OH}$  für **3**. Für **3a**:  $\delta = 9,71\text{ ppm/S}$ ,  $-\text{CHO}$ ;  $7,10\text{ ppm/T}$  ( $J = 3\text{ Hz}$ ),  $\text{CH}_2\text{-CH=}$ ;  $3,22\text{ ppm/D}$  ( $J = 3\text{ Hz}$ ),  $-\text{CO-CH}_2\text{-CH=}$ . Die Methylgruppen von **3** und **3a** erscheinen als breites Singulett bei  $1,30\text{ ppm}$ . In einem Gemisch von Deuteriochloroform und  $\text{d}_6$ -Benzol wird dieses Signal in 2 Singulette aufgelöst (**3**:  $1,32\text{ ppm}$ ; **3a**:  $1,23\text{ ppm}$ ). Die Signale von **3** verschwinden langsam zugunsten der Signale von **3a**. Nach einigen Stunden ist in reinem Deuteriochloroform das Gleichgewicht fast völlig auf die Seite des Ketoaldehyds **3a** verschoben. Zusatz von Deuteriumoxid oder  $\text{d}_6$ -Methanol verschiebt es wieder zugunsten der Enolform **3**. In reinem  $\text{d}_6$ -Methanol ist nur noch die tautomere Form **3** nachweisbar. Das Vorliegen des Gleichgewichtes  $3 \rightleftharpoons 3a$  folgt ebenfalls aus dem Einbau von Deuterium in die Methylengruppe von **3**. Nach 2tägigem Stehen einer mit Deuteriumoxid versetzten Deuteriochloroformlösung von **3a** war das Integral des Signals bei  $\delta = 3,22\text{ ppm}$  deutlich kleiner gegenüber den anderen Signalen von **3a**.

**3a** liess sich leicht zum gesättigten Ketoaldehyd **8** hydrieren. **8** wird beim Stehen an der Luft rasch zu der kristallinen Ketocarbonsäure **9** autoxydiert. Beide Strukturen stehen im Einklang mit den ermittelten spektroskopischen und analytischen Daten.



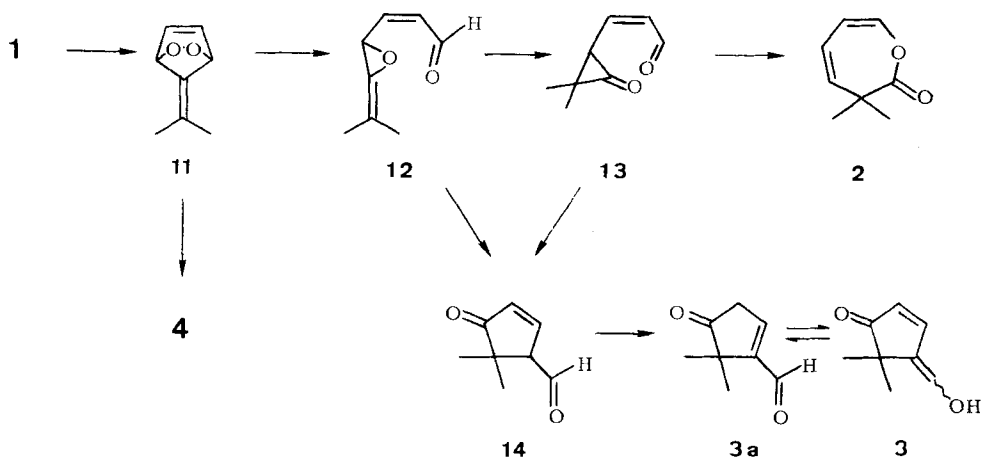
Der ungesättigte Ketoalkohol **4** (Smp.  $61^\circ$ ) ist bei Raumtemperatur stabil. Sein IR.-Spektrum (Schmelze bei  $70^\circ$ ) zeigt Banden bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  ( $s, \nu\text{-OH}$ );  $3060\text{ cm}^{-1}$  ( $w, =\text{C-H}$ );  $1690\text{ cm}^{-1}$  ( $s, \text{C=C-CO}$ );  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $s, \text{C=C}$ ) und  $767\text{ cm}^{-1}$  ( $m, \text{cis-C=C}$ ). UV.-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}} = 270\text{ nm}$  ( $\epsilon = 7210$ ) und  $\lambda_{\text{max}} = 350\text{ nm}$  ( $\epsilon = 62$ ). NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Signale bei  $\delta = 7,23\text{ ppm/Doppeldublett}$  ( $J = 5,5\text{ Hz}$ ,



$J' = 2,5 \text{ Hz}/1 \text{ P}$ ,  $\text{H} \text{---} \text{C} \text{=} \text{C} \text{---} \text{H}$ ; 6,08 ppm/D ( $J = 5,5 \text{ Hz}/1 \text{ P}$ ,  $\text{H} \text{---} \text{C} \text{=} \text{C} \text{---} \text{H}$ ; 5,05 ppm/Doppeldublett ( $J' = 2,5 \text{ Hz}$ ,  $J'' = 8 \text{ Hz}/1 \text{ P}$ ,  $\text{>C} \text{---} \text{H}$ ); 4,48 ppm/D ( $J = 8 \text{ Hz}/1 \text{ P}$ ,  $\text{---} \text{C} \text{---} \text{H}$ ); 2,20 ppm/S und 2,00 ppm/S zusammen 6P,  $\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---}$ .

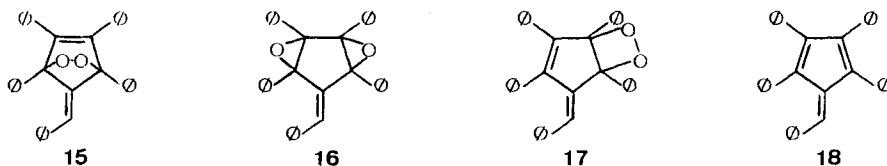
In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur liess sich **4** leicht mit Braunstein zu dem gelben, kristallinen Diketon **10** (Smp. 85–88°) oxydieren.

**Zum Reaktionsmechanismus.** – Die Bildung der Verbindungen **2** und **3** durch Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven (**1**) stellt eine tiefgreifende Umwandlung des Fulvengerüsts dar. Bei der Reaktion müssen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gelöst und wieder neu geknüpft werden. Obwohl wir den Verlauf dieser neuen Reaktion noch nicht genau kennen, schlagen wir auf Grund experimenteller Beobachtungen und Hinweise aus der Literatur den im folgenden Schema zusammengefassten Mechanismus vor. Bei der Diskussion verzichten wir auf mechanistische Details (synchrone oder stufenweise Reaktionen, radikalische oder ionische Zwischenstufen etc.).



Wir nehmen an, dass Singulett-Sauerstoff [ $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ] mit 6,6-Dimethylfulven (**1**) zu dem labilen 1,4-Endoperoxid **11** reagiert. Die Bildung von **11** als Zwischenprodukt wird durch die Isolierung des Ketoalkohols **4** als das Produkt der Kornblum-de la Mare-Reaktion [5] wahrscheinlich gemacht. Bei der Photo-Oxygenierung von **1** in Pyridin wurde **4** erwartungsgemäss als Hauptprodukt erhalten (40% isoliertes **4**, vgl. auch Tabelle 1). Bei **11** handelt es sich also um ein echtes Zwischenprodukt.

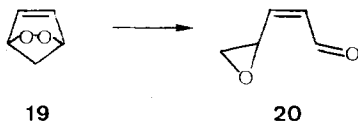
In Übereinstimmung mit dieser Annahme stehen die Ergebnisse von Basselier, der bei der sensibilisierten Photo-Oxygenierung von Tetra- und Pentaphenylfulven die entsprechenden stabili-



len 1,4-Endoperoxide in hoher Ausbeute isolieren konnte [6]. Das Pentaphenylfulven-1,4-peroxid (**15**) lagert sich thermisch in einer lösungsmittelabhängigen Folgereaktion nach «klassischem» Muster in das Diepoxid (**16**) und/oder das 1,2-Peroxid (**17**) um, oder spaltet Sauerstoff unter Rückbildung von Pentaphenylfulven (**18**) ab [7].

Direkte Umlagerungen von **15** unter Ringaufspaltung wurden nicht beobachtet.

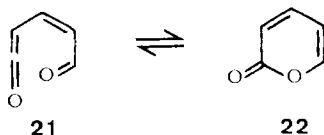
*Schulte-Elte, Willhalm & Ohloff* konnten nun zeigen, dass das Cyclopentadien-1,4-endoperoxid **19** thermisch in hoher Ausbeute zu dem *cis*-4,5-Epoxy-pental (**20**) gespalten wird [8]<sup>5)</sup>.



Methylcyclopentadien-1,4-endoperoxid reagiert in entsprechender Weise [10]. Eine formale Analogie findet sich beim Pentaphenylcyclopentadien-1,4-endoperoxid, das unter C—C-Spaltung ebenfalls in offenkettige Verbindungen, jedoch von anderem Typ, übergeht [11].

Wir nehmen daher an, dass sich das 6,6-Dimethylfulven-1,4-endoperoxid (**11**) in einer ähnlichen Reaktion über das Allenepoxid **12** zum Cyclopropanonderivat **13** umlagert, und weiter, dass **13** dann zu **2** cyclisiert.

Die leichte Umwandlung von Allenepoxiden in Cyclopropanone ist bekannt [12]. Die electrocyclische Reaktion **13**→**2** hat eine direkte Analogie in der Cyclisierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketaldehyde (**21**) zu 2-Pyronen (**22**) [13].



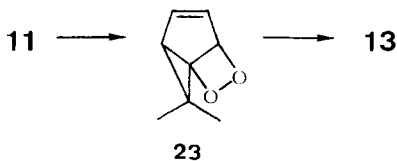
In unserem Fall wird die Ringschlussreaktion durch die Aufhebung der Dreiringsspannung noch zusätzlich begünstigt.

Aus den beiden postulierten Zwischenstufen **12** und **13** lässt sich auch zwanglos die Bildung des Cyclopentenons **3** erklären: Cyclisierung von **12** oder **13** ohne Beteiligung der Aldehydgruppe (evtl. aus der *trans*-Form) führt zu **14**, das durch Doppelbindungs-isomerisierung in **3a** bzw. **3** übergeht.

Letzterer Cyclisationstyp entspricht dem von *Grimaldi & Bertrand* formulierten Mechanismus für die Entstehung von Cyclopentenonen bei der Epoxydation von 1,2,4-Trienen [14].

Der skizzierte Mechanismus stellt nur eine von mehreren Möglichkeiten zur Erklärung der Bildung von **2** und **3** bei der sensibilisierten Photo-Oxygenierung von **1** dar.

Es wäre auch denkbar, dass sich das Endoperoxid **11** in das 1,2-Dioxetan-Derivat **23** umlagert, dessen Spaltung dann direkt zum Cyclopropanon **13** führen würde<sup>6)</sup>.

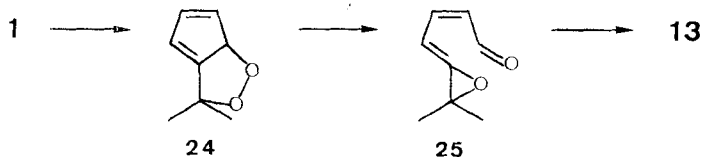


<sup>5)</sup> Diese Ergebnisse wurden kürzlich bestätigt [9].

<sup>6)</sup> Nach *U. Burger & C. W. Jefford* soll **23** in einem electrocyclischen Prozess direkt in das Enollacton **2** übergehen können [15].

In letzter Zeit wurde gezeigt, dass 6,6-Dimethylfulven bei  $[6\pi + 4\pi]$ -Cycloadditionen als  $6\pi$ -Elektronensystem reagieren kann [16]. Andererseits wurde kürzlich eine  $[6\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an Cycloheptatrien beschrieben [17].

Eine  $[6\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von **1** und  $O_2(^1\Delta_g)$  scheint daher denkbar. Sie würde das 1,6-Peroxid **24** liefern, das sich über das Alleneperoxid **25** zum Cyclopropanon **13** isomerisieren könnte.



Diesen Weg halten wir jedoch für wenig wahrscheinlich; zudem müsste man die Bildung von **4** über eine Allylumlagerung unter Dekonjugation formulieren (**24**→**11**).

### Experimenteller Teil

(mitbearbeitet von G. Amey)

*Allgemeines.* Die Elementaranalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. F. Gautschi) ausgeführt. Die gas-chromatographischen Arbeiten wurden mit den Modellen A-700 und 1700 der Firma *Varian-Aerograph* durchgeführt. Die Smp. sind nicht korrigiert. Die IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Spektralphotometer, Modell A 21, Kochsalz-Optik, aufgenommen; feste Substanzen mittels KBr-Pressetechnik, Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten. Charakterisierung der IR.-Absorptionen: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach. Die NMR.-Spektren wurden mit einem *Varian* A 60 bzw. HA-100-Spektrometer aufgenommen; es bedeuten *S* = Singulett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *Q* = Quartett, *M* = Multiplett. Die vor *P* angeführten Zahlen geben die durch Integration ermittelte Anzahl Protonen an. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan verwendet. Die Massenspektren wurden mit Hilfe eines *Atlas* CH4-Gerätes angefertigt. Einlassteil-Temperatur 150°, Ionenquellen-Temperatur ca. 250°, Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals. Die NMR.- und Massen-Spektren wurden im Laboratorium von Herrn Dr. B. Willhalm aufgenommen.

1. *Sensibilisierte Photo-Oxygenierung von 1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.* 20 g (0,189 Mol) **1** wurden in 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und in Gegenwart von 200 mg Hämatoporphyrin und 250 mg Hydrochinon bei 15–20° photooxygeniert (Pyrexapparatur, *Philips* HPK 125 W). Die Lösung nahm erst nach Einschalten der Lampe Sauerstoff auf. Aufnahmegeschwindigkeit ca. 30 ml O<sub>2</sub>/Min. Nach Aufnahme von 4950 ml (109% d.Th.) blieb die Reaktion praktisch stehen. Das Gas-Chromatogramm der Reaktionslösung zeigte die Verbindungen **2**, **3** und **4** in einem Verhältnis von 7:1:2; sie reagierte nicht mehr peroxidisch (KJ, Eisessig). Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (30°/15 Torr) wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert (0,1 Torr, 110°): 18,5 g Destillat. Gesamtausbeute: 70% d.Th. Das Destillat wurde bei 0,2 Torr an einer *Vigreux*-Kolonne fraktioniert destilliert:

1. *Fraktion*, 35°, 9,0 g leicht gelbgefärbtes Öl, praktisch reines **2** (35%).  $n_D^{20} = 1,4902$ ,  $d_4^{24} = 1,054$  g/cm<sup>3</sup>. NMR.- und IR.-Spektren sind ausführlich im theoretischen Teil diskutiert. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Endabsorption bei  $\lambda_{max}$ : 205 nm ( $\epsilon \sim 5400$ ), 243 nm ( $\epsilon = 6400$ ). – MS.: 138 (*M*<sup>+</sup>, 16), 95 (100), 39 (28), 41 (23), 67 (19), 27 (12), 53 (7,5), 96 (6,1), 81 (5,2), 79 (4,7), 51 (4,7), 65 (4,5), 40 (4,5), 77 (4,2), 29 (4,2), 110 (3,3), 55 (3,1), 28 (2,6), 38 (2,3), 68 (1,9), 50 (1,9), 42 (1,6), 109 (1,5), 66 (1,4), 52 (1,4), 43 (1,4).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (138,16) Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,61 H 7,25%

2. *Fraktion*, 34–44°, 2,5 g, enthält neben **2** und wenig **4** vor allem **3**. Beim Stehen an der Luft oder im Eisschrank kristallisiert **3** aus; nach Abpressen auf einer Tonplatte ca. 1 g (4%). **3** wurde aus Äther umkristallisiert und sublimiert (80°/0,1 Torr). Gelbe Kristalle, Smp. 109–115° (Zers.)<sup>7</sup>.

Das NMR.-Spektrum ist ausführlich im theoretischen Teil besprochen. – IR. (KBr): 3000–2500 (*s*, breit,  $\nu$ OH), 1680 (Schulter,  $\alpha,\beta\text{-}\gamma,\delta$ -ungesättigtes Keton), 1630 (*s*, breit, Enol), 1520 (*s*), 1235 (*s*), 1160 (*s*), 1125 (*s*), 945 (*m*), 825 (*w*), 615 (*s*). – UV. ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): Schulter bei 224 nm ( $\epsilon = 6900$ );  $\lambda_{\text{max}} = 321$  nm ( $\epsilon = 15300$ ). Das Spektrum bleibt in Methanol über mehrere Tage unverändert. – MS.: 138 ( $M^+$ , 40), 67 (100), 95 (88), 39 (85), 110 (76), 41 (70), 81 (69), 53 (38), 109 (32), 79 (31), 65 (19), 66 (17), 51 (16), 29 (16), 40 (15), 77 (12), 55 (12), 38 (11), 80 (10), 54 (9,6), 28 (9,0), 63 (8,3), 50 (8,3), 42 (8,3), 82 (7,7), 44 (7,1), 91 (7,0), 68 (7,0), 43 (6,4), 92 (5,4), 52 (5,4), 96 (4,8), 111 (4,5), 37 (3,2), 62 (2,9), 139 (2,2), 69 (1,9).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  (138,16) Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,92 H 7,62%

3. *Fraktion*, 50–55°, 3,5 g **4** neben wenig **3** (ca. 11%). **4** wurde aus Äther kristallisiert und bei 50°/0,05 Torr sublimiert. Farblose Kristalle, Smp. 60–61°. NMR.-, IR.- und UV.-Spektren sind ausführlich im theoretischen Teil behandelt: – MS.: 138 ( $M^+$ , 99), 95 (100), 111 (48), 55 (47), 39 (47), 109 (44), 67 (43), 41 (35), 91 (34), 27 (34), 83 (28), 77 (26), 53 (20), 44 (20), 51 (19), 28 (17), 65 (14), 43 (14), 29 (14), 123 (13), 81 (12), 69 (11), 50 (10), 79 (9,5), 92 (9,0), 139 (8,5), 52 (8,0), 38 (8,0), 96 (7,5), 66 (7,5), 54 (7,5), 40 (7,0), 93 (6,7), 82 (6,5), 63 (5,5), 97 (4,7), 68 (4,5), 56 (4,5), 78 (4,0), 42 (3,7), 111 (2,5), 94 (2,5), 84 (2,2), 80 (2,0), 45 (2,0), 37 (1,7).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  (138,16) Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,53 H 7,29%

2. *Sensibilisierte Photo-Oxygenierung von 1 in Pyridin*. 10 g (0,095 Mol) **1** wurden in 125 ml absolutem Pyridin in Gegenwart von 100 mg Rose Bengale und 100 mg Hydrochinon photo-oxygeniert (ca. 15°, ca. 10 ml  $\text{O}_2$ /Min.). Nach Aufnahme von 2300 ml Sauerstoff wurde die Reaktion abgebrochen. Die schokoladenbraune Lösung reagierte nicht mehr peroxidisch. Das Gas-Chromatogramm zeigte ein Verhältnis von **2**:**3**:**4**  $\approx$  2:1:15 an<sup>8</sup>). **2** und **3** wurden durch gekoppelte «GC.-MS.» massenspektrometrisch identifiziert. Das Pyridin wurde im Rotationsverdampfer (5 Torr, 35°) abgedampft. Der Rückstand wurde bei 130–140°/0,5 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausbeute 5,5 g (42%) fast reines **4**. Erstarrt nach Animpfen und wurde aus Äther umkristallisiert. Smp. 60°.

3. *Katalytische Hydrierung von 2*. 2 g (0,0145 Mol) **2** wurden in 20 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gelöst und in Gegenwart von 1 g Pd/C (10proz.) hydriert. Nach Aufnahme von 700 ml  $\text{H}_2$  (2 Mol-Äqu.) blieb die Reaktion stehen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 1,9 g (94%) farbloses Öl. Es wurde im Kugelrohr destilliert (85–95°/0,025 Torr). Das Destillat bestand nach dem GC. aus zwei Komponenten (Verhältnis 7:3), die durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0,05–0,2 mm, Cyclohexan/Essigester, 1:1 *vv*) aufgetrennt wurden. **6** wurde dabei zuerst eluiert, anschliessend das gesättigte Lacton **5**. Eine einfachere Trennung gelang durch Ausschütteln von **6** mit kalter Sodalösung. **5** wurde dabei nicht angegriffen.

Daten von **5**: Sdp. 80°/0,1 Torr;  $n_D^{20} = 1,4628$ ;  $d_4^{20} = 1,022$  g/cm<sup>3</sup>. – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 4,2$  ppm/T, degeneriert/2P,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ ; 1,7–1,8 ppm/breit/6P,  $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \end{array}$ ; 1,25 ppm/S/6P,  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} < \text{C} < \text{CO}^-$ . IR. (flüssig): 2940 (*s*), 1725 (*s*, C=O), 1480 (*s*), 1455 (*s*), 1365/1350 (*m*, Dublett), 1310 (*s*), 1289 (*m*), 1228 (*m*), 1185 (*s*), 1120 (*s*, C–O), 1052 (*s*, C–O), 978 (*s*), 851 (*m*), 745 (*m*). – MS.: 143 ( $M^+$ , < 0,5), 56 (100), 41 (49), 69 (30), 55 (26), 39 (15), 43 (12), 27 (11), 57 (11); 42 (10), 70 (9,0), 29 (9,0), 96 (8,4), 81 (7,9), 83 (6,2), 28 (5,6), 94 (2,8), 40 (2,8), 82 (2,2), 68 (2,2).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  (142,19) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,66 H 9,93%

Daten von **6**: Sdp. 80°/0,1 Torr;  $n_D^{20} = 1,4274$ ;  $d_4^{20} = 0,9133$  g/cm<sup>3</sup>. – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 12,2$  ppm/S/1P,  $-\text{COOH}$ ; 1–1,5 ppm/breit,  $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \end{array}$ ; 1,16 ppm/S,  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} < \text{C} <$ ; 0,95 ppm/D ( $J = 5$  Hz),  $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}\text{H}$  zusammen 15P. – IR. (flüssig): 3100–2600 (*s*, OH), 1705 (*s*, C=O), 1470 (*s*), 1410 (*m*), 1282 (*s*), 1220 (*s*), 1176 (*s*), 940 (*m*, breit). – MS.:  $M^+$  fehlt, 57 (100), 88 (57, *McLafferty*-Umlagerung), 43 (35), 41 (31), 99 (24), 29 (17), 73 (15), 27 (13), 55 (10), 39 (8,4), 87 (4,4), 59 (3,7), 56 (3,7), 101 (3,1), 58 (3,1), 45 (3,1), 70 (2,1), 69 (2,1), 42 (2,1), 28 (2,1), 115 (< 0,5), 129 (< 0,5).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  (144,21) Ber. C 66,63 H 11,18% Gef. C 66,36 H 11,19%

<sup>7)</sup> Greift die Haut unter Gelbfärbung an.

<sup>8)</sup> Es wurde noch eine weitere, nicht identifizierte Komponente gebildet.



4. 6-Hydroxy-2,2-dimethyl-capronsäure-methylester (**7**) aus **5**. 2,67 g (0,019 Mol) **5** wurden in 2N NaOH verseift, nach Ansäuern mit 2N HCl wurde mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft und der Rückstand mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Kugelrohr destilliert (95°/0,1 Torr): 2,7 g (83%). Sdp. 95°/0,1 Torr;  $n_D^{20} = 1,4411$ ;  $d_4^{20} = 0,9893$  g/cm<sup>3</sup>. – NMR. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3,71$  ppm/S/1 P, OH; 3,58 ppm/S/3 P, –OCH<sub>3</sub>; 3,47 ppm/T ( $J = 6$  Hz)

2 P,  $-\text{O}-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_2}{\text{C}}}$ ; 1,4 ppm/breit/6 P,  $\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}$ ; 1,13 ppm/S/6 P,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CO}$ . – IR. (flüssig): 3390 (s, OH), 2940 (s), 1735 (s, C=O), 1195 und 1140 (s, breit), 1055 (s, OH). – MS.: 174 ( $M^+$ , <0,5), 55 (100), 102 (83, *McLafferty*-Umlagerung), 97 (50), 115 (38), 69 (38), 41 (38), 43 (23), 87 (19), 56 (18), 31 (14), 29 (12), 39 (9,8), 58 (9,5), 27 (9,2), 57 (8,9), 70 (7,7), 28 (6,8), 101 (5,3), 81 (5,3), 72 (4,7), 96 (4,4), 103 (4,1), 42 (4,1), 71 (3,3), 45 (3,0), 44 (2,7), 98 (2,4), 83 (2,4), 53 (2,1), 127 (<0,5), 143 (<0,5), 163 (<0,5).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (174,23) Ber. C 62,04 H 10,41% Gef. C 62,09 H 10,53%

5. Katalytische Hydrierung von **3**: 3-Formyl-2,2-dimethyl-cyclopentanon (**8**). 500 mg (3,62 mMol) **3** wurden in 30 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und in Gegenwart von 300 mg Pd/C (10proz.) hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol-Äqu. H<sub>2</sub> (89 ml) blieb die Reaktion stehen. Es wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und im Kugelrohr destilliert (90–95°/0,1 Torr): 446 mg (88%) **8**, farbloses Öl. Eine durch präparative Gas-Chromatographie gereinigte Probe zeigte folgende analytische Daten:  $n_D^{20} = 1,4642$ . – IR. (flüssig): 2950 (s), 2700 (m, CHO), 1738 (s,  $\nu$ -CO, Cyclopentanon), 1715 (s, CHO), 1460 (s), 1400 (m), 1380 (m), 1360 (m), 1240 (m), 1197 (m), 1170 (m), 1105 (s), 1070 (s, breit), 975 (m), 782 (m) cm<sup>-1</sup>. – NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9,89$  ppm/D ( $J \sim 1,8$  Hz)/1 P, –CHO; 2,78 ppm/M/1 P, –CH–CHO; 2,0–2,6 ppm/M/4 P, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CO–; 1,29 ppm/S/3 P, –CH<sub>3</sub>; 1,02 ppm/S/3 P, –CH<sub>3</sub>. – MS.: 140 ( $M^+$ , 53), 69 (100), 41 (93), 83 (88), 55 (53), 125 (49), 39 (47), 84 (45), 56 (39), 27 (35), 97 (27), 43 (21), 29 (21), 85 (20), 28 (17), 112 (16), 42 (15), 53 (13), 70 (12), 67 (12), 68 (10), 40 (8,1), 78 (6,2).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (140,18) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,60 H 8,44%

**8** geht beim Stehen an der Luft rasch in die kristalline Carbonsäure **9** über. Smp. 103–105° (aus Äther). – IR. (KBr): 3000 (s, breit,  $\nu$ -OH, Säure), 1730 (s,  $\nu$ -CO, Cyclopentanon), 1715 (s,  $\nu$ -CO, Säure), 1460 (m), 1400 (m), 1188 (s), 1142 (s), 1072 (m), 980 (m), 875 (m, breit), 802 (m), 770 (m). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10,9$  ppm/S, breit/1 P, –COOH; 2,8 ppm/M/1 P, –CH–COOH; 2,0–2,5 ppm/M/4 P, –CO–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–; 1,21 ppm/S/3 P, –CH<sub>3</sub>; 1,01 ppm/S/3 P, –CH<sub>3</sub>. – MS.: 156 ( $M^+$ , 54), 69 (100), 82 (85), 41 (68), 100 (58), 39 (48), 83 (44), 55 (44), 128 (41), 85 (41), 56 (38), 28 (36), 27 (35), 110 (22), 43 (21), 68 (19), 42 (18), 67 (17), 29 (17), 84 (15), 59 (14), 53 (14), 95 (12), 86 (11), 101 (9,6), 45 (9,6), 54 (9,1), 44 (9,1), 70 (8,6), 40 (8,6), 73 (8,1).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (156,18) Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,87 H 7,42%

6. Braunsteinoxydation von **4**: 2-Isopropyliden- $\Delta^4$ -cyclopenten-1,3-dion (**10**). Eine Lösung von 250 mg (1,8 mMol) **4** in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit 2,5 g Braunstein 6 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 150 mg (60%) **10** als gelbe Kristalle. Smp. 85–88°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,05$  ppm/S/2 P,  $\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ \diagdown & & / \\ \text{C} & & \text{C} \end{matrix}$ ; 2,40 ppm/S/6 P,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . – IR. (KBr): 3050 (w, =C–H), 1682 (s, =C–CO), 1625 (s, =C–C=C), 1430 (m), 1365 (m), 1325 (m), 1238 (s), 1042 (s), 854 (s, breit). – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  $\lambda_{\text{max}} = 227$  nm ( $\epsilon = 19910$ ). – MS.: 136 ( $M^+$ , 100), 82 (35), 67 (33), 79 (32), 39 (23), 54 (18), 65 (13), 53 (13), 28 (12), 121 (11), 107 (11), 80 (10), 137 (9,5), 27 (8,6), 44 (8,4), 55 (7,7), 93 (6,8), 51 (7,5), 29 (6,8), 38 (6,4), 66 (6,1), 50 (5,7), 77 (5,5).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (136,14) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,11 H 5,72%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Hasselmann, Dissertation, Göttingen, 1952.
- [2] E. Koch, Angew. Chem. 82, 313 (1970).
- [3] C. Engler & W. Frankenstein, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2933 (1901).
- [4] K. Nakanishi, IR-Spectroscopy, San Francisco, 1964.

- [5] *M. Kornblum & H. E. de la Mare*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 880 (1951).  
 [6] *J. J. Basselier*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **258**, 2851 (1964).  
 [7] *J. P. Le Roux & J. J. Basselier*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **271**, 461 (1970).  
 [8] *K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm & G. Ohloff*, Angew. Chem. **81**, 1045 (1969).  
 [9] *W. R. Adams & D. J. Trecker*, Tetrahedron **27**, 2631 (1971).  
 [10] *K. H. Schulte-Elte*, unveröffentlichte Versuche.  
 [11] *J. J. Basselier & J. P. Le Roux*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **268**, 970 (1969).  
 [12] *J. K. Crandall & W. H. Machleder*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7347 (1968); *R. L. Camp & F. D. Greene*, *ibid.* **90**, 7349 (1968).  
 [13] *W. H. Pirkle, H. Seto & W. V. Turner*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6984 (1970); *W. H. Pirkle & L. H. McKendry*, *ibid.* **91**, 1179 (1969).  
 [14] *J. Grimaldi & M. Bertrand*, Tetrahedron Letters **1969**, 3269; Bull. Soc. chim. France **1971**, 957.  
 [15] *U. Burger & C. W. Jefford*, Chimia **1971**, im Druck.  
 [16] *K. N. Houk, L. J. Luskus & N. S. Bhacca*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6392 (1970); *K. N. Houk & L. J. Luskus*, Tetrahedron Letters **1970**, 4029.  
 [17] *A. S. Kende & J. Y. C. Chu*, Tetrahedron Letters **1970**, 4837.

## 206. Eine neue Synthese von 3,6-Dialkyl-1,2,4,5-tetrazinen<sup>1)</sup>

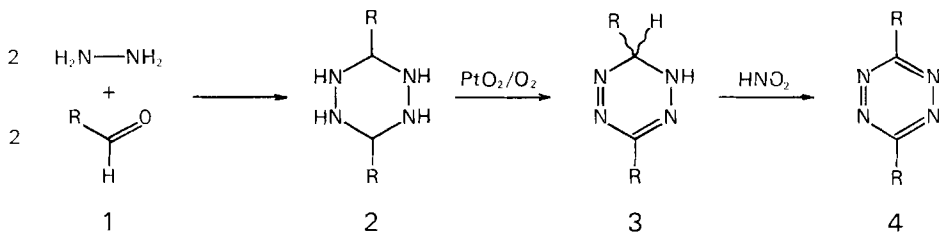
von **W. Skorianetz**<sup>2)</sup> und **E. sz. Kováts**

Laboratoire de Chimie-technique de l'École Polytechnique Fédérale Lausanne

Herrn Dr. Roger Firmenich zum fünfundsiebzehnten Geburtstag gewidmet

(6. IX. 71)

*Summary.* A new synthesis of 3,6-dialkyl-1,2,4,5-tetrazines (or *s*-tetrazines), **4**, is described (see reaction scheme [**1** → **2** → **3** → **4**]). The 3,6-dialkyl-hexahydro-*s*-tetrazines, **2**, R = *n*-alkyl, are readily available by the reaction of fatty aldehydes and hydrazine. *s*-Tetrazines with branched substituents and mixed alkyl-*s*-tetrazines can also be prepared by the same procedure, however, in lower yields.



Aliphatische, in  $\alpha$ -Stellung sterisch ungehinderte Aldehyde ergeben mit äquimolaren Mengen Hydrazin, wie wir zeigen konnten [1], nicht die erwarteten Hydrazone, sondern 3,6-Dialkylhexahydro-1,2,4,5-tetrazine (oder *s*-Tetrazine) (**2**). Erst beim Lösen in Wasser zerfallen die anfallenden kristallinen Produkte in die entsprechenden Hydrazone: nach einigen Minuten stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dieser Zerfall ist durch Protonen katalysiert, so dass in alkalischer Lösung die Hexahydro-*s*-tetrazine chemisch manipulierbar sind. Sie können u. a. mit Luftsauerstoff

<sup>1)</sup> Zum Teil aus der Dissertation von W. S., ETH Zürich, Nr. 4105 (1967).

<sup>2)</sup> Neue Adresse: Firmenich & Cie, 1211 Genève 8.