

229. 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-acetyl-cyclopentadien-1,3, ein ungewöhnliches Keton

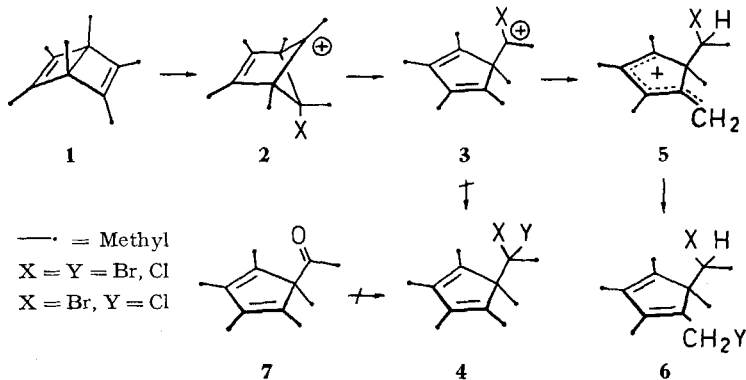
von **Ulrich Burger, Arlette Delay** und **François Mazenod**

Département de Chimie Organique, Université de Genève
30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4

(19. VIII. 74)

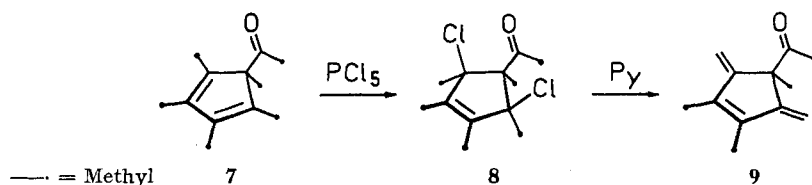
Summary. It has been shown that the reaction of the title ketone with phosphorous pentachloride leads to regiospecific chlorine transfer to the diene moiety of the molecule, leaving the carbonyl function intact. Attempted acetalization with ethylene glycol did not give the dioxolane but rather 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-1,3-diene in quantitative yield. An independent synthesis of this hydrocarbon, previously available only by lengthy multistep synthesis, has also been described. The only normal carbonyl reaction of the permethyl-acetyl-cyclopentadiene observed was the reduction by metal hydrides.

Einführung. – Die Halogenierung des Hexamethyl-*Dewar*-Benzols **1** [1] mit Halogenüberträgern [2] oder mit den Halogenen direkt [3] [4] führt primär zu den labilen *endo*-5-Halo-hexamethyl-bicyclo[2.1.1.]hexenyl-Kationen **2**. Letztere lagern sich thermisch in die α -Halo- α -(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien-5-yl)-äthyl-Kationen **3** um. Anstatt aber auf dieser Stufe ein zweites Halogenatom unter Bildung der geminalen Dihalogenide **4** einzubauen, weicht **3**, wie *Hogveen & Kwant* [4] im Fall der Bromaddition gezeigt haben, bereits bei -40° durch eine intramolekulare Hydridverschiebung, zu dem Dihalogenid **6** aus. Die Reaktionsfolge wird durch die Addition von Bromoniumchlorid [5] an Hexamethyl-*Dewar*-Benzol bestätigt; das elektropositivere Halogen (Brom) wird zu über 88% in die C_2 -Seitenkette von **6** (X=Br), das Chloratom dagegen zu gleichem Prozentsatz in die C_1 -Seitenkette (Y=Cl) eingebaut. An den geminalen Dihalogeniden der Form **4** als Vorstufen für die davon abgeleiteten Carbenoide interessiert, hatten wir schon früher versucht, das leicht zugängliche 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-acetyl-1,3-cyclopentadien (**7**) [6–9] mit Phosphorpentachlorid in **4** (X=Y=Cl) zu überführen. Ein Hinweis *Conia's* [10] diese Reaktion in Anwesenheit kleiner Mengen Pyridins durchzuführen, brachte



uns dabei ein unerwartetes Ergebnis, das uns dann auch veranlasste, einige andere Reaktionen des Ketons **7** zu untersuchen.

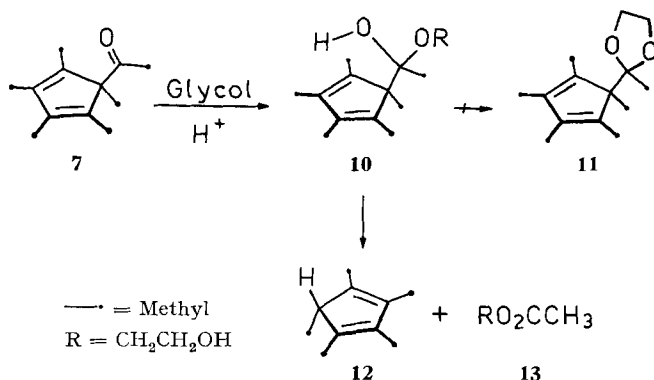
Ergebnisse und Diskussion. – Bei -10° reagiert das Keton **7** in Methylenchlorid mit einer Suspension von Phosphorpentachlorid, dem 0,05 Mol-Äquiv. Pyridin zugesetzt wurden unter intensivem Farbspiel, das von türkis bis tiefblau variiert. Nach rascher Hydrolyse bei 0° wird in Methylenchloridlösung eine thermisch sehr labile Substanz erhalten, der wir aufgrund ihres $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und ihrer Folgereaktion die Struktur des 1,2,3,4,5-Pentamethyl-*cis*-3,5-dichloro-4-acetylcyclopent-1-ens (**8**) zuschreiben. Das Auftreten von vier scharfen Methylingulett (Verhältnis 1:2:2:1) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** weist auf die C_8 -Symmetrie der Molekel hin. Ob die Acetylgruppe, wie hier für **8** vorgeschlagen wird, ebenfalls *cis*-ständig bezüglich der beiden Chloratome ist, geht aus dem Spektrum allerdings nicht hervor. Dass jedoch das Dien-System des Ausgangsketons in **8** nicht mehr vorhanden ist, ergibt sich dagegen eindeutig aus dem Fehlen der Homoallylkopplung. Ein weiterer Beweis für die Struktur von **8** beruht auf seiner Reaktion mit überschüssigem Pyridin. Die Methylenchloridlösung von **8** reagiert mit der Base unter doppelter β -Eliminierung zu 1,2,4-Trimethyl-3,5-bis-methyliden-4-acetyl-1-cyclopenten (**9**). Letzteres Keton kann auch im Eintopfverfahren aus **7** erhalten werden. Die Struktur von **9** ergibt sich eindeutig aus den spektroskopischen und elementaranalytischen Daten.



Die Bildung von **8** aus **7** erinnert zunächst an eine Direkthalogenierung eines cyclischen Diens [11]. Die beobachtete Regiospezifität und die niedere Reaktions-temperatur legen aber eher eine Chlorübertragung vom Phosphor auf das Dien nahe. Hierbei spielt möglicherweise eine lose Koordination des Phosphors mit dem Carbonylsauerstoff eine fördernde und dirigierende Rolle. Die beobachtete Reaktionsfolge $7 \rightarrow 8$ macht es nun nicht unbedingt erforderlich, in **7** das Vorliegen einer anomalen Carbonylbindung zu sehen, zumal auch die spektroskopischen Daten [6] dazu keinen Anlass geben. Wahrscheinlich ist vielmehr, dass das eigenartige Verhalten der Carbonylgruppe durch die starke räumliche Hinderung bedingt wird.

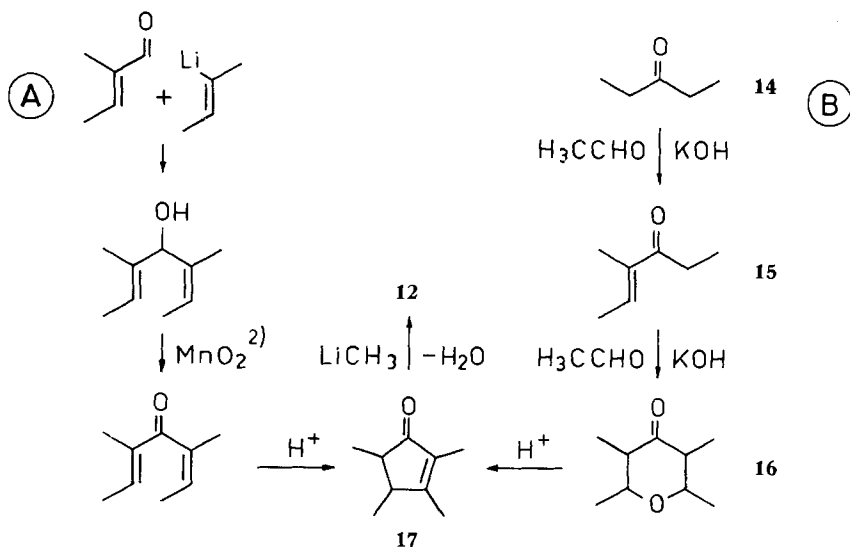
Um weiteren Einblick zu gewinnen, haben wir versucht, in die α -Stellung der C_2 -Seitenkette von **7** zwei Sauerstoffatome in Form eines Acetals einzuführen. Auch hierbei wich das Keton in eine unerwartete Reaktion aus. Unter Standardbedingungen¹⁾ bildet **7** mit Äthylenglycol kein stabiles Dioxolan (**11**), sondern wird glatt und quantitativ in 1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopenta-1,3-dien (**12**) und Glycolmonoacetat (**13**) gespalten. Es ist anzunehmen, dass hierbei die Stufe des Acetals (**11**) gar nicht erreicht wird, sondern, dass es bereits vorher von **10** aus zu einer Fragmentierung (Retro-En-Reaktion) kommt.

¹⁾ Siedendes Benzol, *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator.



Zur Sicherung der Struktur von **12** haben wir eine unabhängige Synthese durchgeführt. Hierbei wurde allerdings nicht der von *De Vries* [12] beschriebene Syntheseweg (Schema 1, Weg A) gewählt, sondern das Molekelgerüst, von Diäthylketon (**14**) ausgehend, über eine doppelte Aldolkondensation aufgebaut (Schema 1, Weg B).

Schema 1. Unabhängige Synthesen von **12**. Weg A nach *De Vries* [12], Weg B, diese Arbeit



Der erste Kondensationsschritt vom 3-Pentanon (**14**) zum 3-Methyl-2-hexen-4-on (**15**) war bekannt [13]. Wiederholung der Aldolkondensation führte zu dem Tetrahydro- γ -pyron-Derivat **16**. Unter saurer Katalyse cyclisierte letzteres zum Tetramethylcyclopentenon (**17**). Der abschliessende Reaktionsschritt zu **12** folgte dem *De Vries*'schen Schema [12]. Da **12**, an dem erhebliches Interesse von Seiten der Metallocen-Chemie [9] [14–19] besteht, jetzt, wie oben gezeigt wurde, einfacher aus

²⁾ Durch Verwendung von Chrom(VI)oxid in Pyridin lässt sich der Oxydationsschritt verbessern [14].

7 erhalten werden kann, das seinerseits bequem über die Epoxidierung des Hexamethyl-*Dewar*-Benzols zugänglich ist³⁾, wurde keine Anstrengung unternommen, die unabhängige Synthese zu optimieren.

Die hier beobachtete Abspaltung der Acetylgruppe von **7** hat eine interessante formale Parallele in der metallorganischen Chemie. Mit einer Reihe von Übergangsmetallcarbonylen reagiert **7** unter Bildung der entsprechenden pentahapto-Pentamethylcyclopentadienyle [9] [16]. Der entscheidende mechanistische Schritt dürfte hierbei allerdings eine echte Acyl-Verschiebung vom Carbocyclus auf das Metall sein [9].

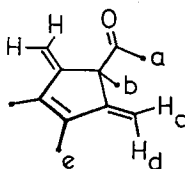
Es sei abschliessend nicht unerwähnt gelassen, dass **7** auch normale Ketonreaktionen eingehen kann, wenn es dabei nicht zu übermässiger Gruppenüberhäufung kommt. So gelingt beispielsweise die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid zum 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5- α -hydroxyäthyl-cyclopenta-1,3-dien (**18**) mühelos.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Nr. 2.0010.73) für teilweise Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁴⁾

1,2,4-Trimethyl-3,5-bis-methyliden-4-acetyl-1-cyclopenten (**9**). Zu einer kräftig gerührten Suspension von 4,7 g (22,5 mmol) Phosphorpentachlorid in 45 ml Dichlormethan, dem 0,1 ml (0,05 Äquiv.) Pyridin zugesetzt wurden, wird unter Stickstoff bei -10° tropfenweise eine Lösung von 2,0 g (11,2 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-acetyl-cyclopenta-1,3-dien (**7**)⁵⁾ in 15 ml Methylenechlorid zugegeben⁶⁾. Nach zwei Stunden bei -10° Weiterrühren wird auf -30° gekühlt, mit 5,0 ml (62 mmol) Pyridin versetzt und 18 Std. bei -30° gehalten. Das Gemisch wird anschliessend mit Eiswasser hydrolysiert, mit 0,5 N NaHCO₃- und 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels bleiben 1,8 g eines braunen Rohöls, aus dem säulenchromatographisch (Kieselgel, Methylenechlorid) 0,92 g (47%) des Ketons **9** erhalten werden. Die Isolierung kann auch gas-chromatographisch erfolgen. Auf einer Fluorosilikon-Säule QF-1 bei 140° hat **9** im Gegensatz zur Säulenchromatographie eine grössere Retentionszeit als das Ausgangsketon **7**, von dem 15% zurückgewonnen werden können.

9: Farblose Kristalle, Smp. $28-32^\circ$, Sdp. ca. $110^\circ/12$ Torr. – MS. (C₁₂H₁₆O/176): 176 (42), 133 (100). – IR. (KBr-Pressling): 3080 cm⁻¹ (w) (CH olefinisch); 1708 cm⁻¹ (s) (C=O); 1612 cm⁻¹ (m) (C=C). – UV. (Äthanol): λ_{\max} 274 nm (log ϵ = 4,52). – ¹H-NMR. (DCCl₃/100 MHz) δ [ppm]⁶⁾: H_a 1,82 (s) 3 H; H_b 1,26 (s) 3 H; H_c 4,64 (s) 2 H; H_d 4,94 (s) 2 H; H_e 1,92 (s) 6 H.



1,2,3,4,5-Pentamethyl-cis-3,5-dichloro-4-acetyl-cyclopent-1-en (**8**). 2,0 g (11,2 mmol) **7**⁵⁾ in 15 ml Methylenechlorid werden bei -10° unter Stickstoff tropfenweise zu einer kräftig gerührten Suspension von 2,35 g (11,1 mmol) Phosphorpentachlorid in 40 ml Methylenechlorid, dem 0,1 ml (0,1 Äquiv.) Pyridin zugesetzt wurden, gegeben. Anschliessend wird 4 Std. bei -10° gerührt.

³⁾ Eine gut ausgearbeitete Synthesevorschrift für **7** findet man bei [9].

⁴⁾ Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur, RV. = Rotationsverdampfer.

⁵⁾ Wenn hier anstatt der türkisblauen Farbe eine intensive Violett-färbung auftritt, misslingt die Darstellung von **9**.

⁶⁾ Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe eines Verschiebungsreagens [Eu(dpm)₃].

Die intensiv blaue Lösung wird auf Eiswasser gegossen und so rasch wie möglich bei 0° mit 0,5 N NaHCO₃- und 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach kurzem Trocknen bei 0° über Magnesiumsulfat, wird das ¹H-NMR.-Spektrum aufgenommen. Neben nicht umgesetztem Keton **7** (ca. 20%) zeigt das Spektrum in Methylenchlorid vier scharfe Methylsingulette von **8** bei δ [ppm]: 1,97 (3 H); 1,90 (6 H); 1,76 (6 H) und 1,21 (3 H). Die Ausbeute an **8** lässt sich durch Integration über einen ¹³C-Satelliten des Lösungsmittels auf ca. 65% abschätzen. Bei RT. zersetzt sich die Lösung von **8** im Laufe von 1–2 Std. unter Violett-färbung. Versuche, **8** in Substanz zu isolieren, waren bisher erfolglos.

Wird die Methylenchloridlösung von **8** bei –30° 18 Std. lang wie im vorstehend beschriebenen Versuch mit Pyridin nachbehandelt, so kann **9** zu 38% isoliert werden.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien (12) aus 7. 2,0 g (11,2 mmol) des Ketons **7**³⁾ werden im Wasserabscheider mit 2,0 ml (36 mmol) Äthylenglycol und 30 mg *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 25 ml Benzol 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Das erkaltete Gemisch wird anschliessend mit 1 N NaHCO₃-Lösung und 2mal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Benzols am RV. bleiben 1.5 g rohes Pentamethyl-cyclopentadien. Dieses kann säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Äther 6:1) nachgereinigt werden. Ausbeute 1,40 g (94%) an **12**. Glycolmonoacetat wird qualitativ in der wässrigen Phase nachgewiesen. **12** ist NMR.-spektroskopisch und gas-chromatographisch (Silikonöl SE-30, 100°) mit der unabhängig synthetisierten Probe identisch. – ¹H-NMR. von **12** (DCCl₃/100 MHz) δ [ppm]⁷⁾: 1,00 (*d*, *J* = 7,5 Hz) 3 H; 1,72–1,82 (*m*) 12 H; 2,46 (*br. q*, *J* = 7,5 Hz) 1 H.

Unabhängige Synthese von 12. 3-Methyl-hex-2-en-4-on (**15**) wurde nach [13] durch basenkatalysierte Aldolkondensation (15proz. methanolische Kalilauge) von Pentan-3-on (**14**) mit Acetaldehyd und nachfolgender Wassereliminierung im Fischer-Separator in 57proz. Ausbeute erhalten. ¹H-NMR. von **15** (CCl₄/60 MHz) δ [ppm]⁸⁾: 1,06 (*t*, 7,3 Hz) 3 H; 1,7–2,0 (*m*) 6 H; 2,53 (*q*, 7,3 Hz) 2 H; 6,63 (*br. q*, 7 Hz) 1 H.

2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- γ -pyron (16). 8,0 g (71,4 mmol) des Vinylketons **15** werden in 18 ml 15proz. methanolischer Kalilauge vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung wird dazu tropfenweise eine Lösung von 5,8 g (120 mmol) frisch destillierten Acetaldehyds in 15 ml Äther gegeben und 24 Std. unter Eiskühlung weitergerührt. Nach der Hydrolyse und Trocknen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel im RV. abgezogen und bei 64–70°/12 Torr 5,8 g (52%) des γ -Pyronderivates **16** destilliert. Die Substanz kann gas-chromatographisch (Silikonöl SE-30, 120°) gereinigt werden, was aber für die Weiterverarbeitung nicht erforderlich ist. ¹H-NMR. (DCCl₃/100 MHz) δ [ppm]⁶⁾: 0,99 (*d*, 6,5 Hz) 6 H; 1,34 (*d*, 6,0 Hz) 6 H; 2,25 (*d* \times *q*, 10,5 und 6,5 Hz) 2 H; 3,30 (*d* \times *q*, 10,5 und 6,0 Hz) 2 H. – IR. (CCl₄): 1725 cm⁻¹ (s) (C=O); 1165 cm⁻¹ (s) (C–O–C).

2,3,4,5-Tetramethyl-cyclopenten-2-on-1 (17). 4.1 g (26 mmol) **16** werden mit 25 ml Ameisensäure/Schwefelsäure 3:1 48 Std. bei RT. gerührt. Anschliessend wird in Methylenchlorid/Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels im RV. kann **17** destillativ (40–45°/1 Torr) oder besser gas-chromatographisch (Silikonöl SE-30, 120°) isoliert werden. Ausbeute 1,3 g (38%). – ¹H-NMR. (DCCl₃/100 MHz) δ [ppm]⁶⁾: 1,14 (*d*, 7,1 Hz) 3 H; 1,16 (*d*, 6,9 Hz) 3 H; 1,67 (schmales *m*) 3 H; 1,95 (schmales *m*) 3 H; 2,0–2,7 (komplexes *m*) 2 H⁹⁾.

12 aus 17. Die Reaktion von **17** mit ätherischer Methyllithiumlösung und anschliessender jodkatalysierter Wassereliminierung erfolgte nach [12]. Ausbeute an **12** 72%.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5- α -hydroxyäthyl-1,3-cyclopentadien (18). Zu 4,0 g (22,4 mmol) **7**, in 40 ml Methanol gelöst, gibt man bei 0° eine wässrige Lösung von 1,2 g (32 mmol) Natriumborhydrid. Nach 30 Min. wird mit weiterem Wasser der kristallisierende Alkohol **18** abgeschieden. Das Rohprodukt wird im Exsikkator getrocknet. Die Reinigung kann säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Äther 4:1) erfolgen. Ausbeute 3,8 g (95%). Farblose Kristalle, Smp. 47–48°. – MS. (C₁₂H₂₀O/180): 180. – IR. (CCl₄): 3640 cm⁻¹ (s) (OH); 1660 cm⁻¹ (w) (Dien). – ¹H-NMR. (CCl₄/100 MHz) δ [ppm]: 0,76 (*d*, 6,3 Hz) 3 H; 0,98 (*s*) 3 H; 1,36 (*s*) 1 H (OH); 1,65–1,85 (*m*) 12 H; 3,71 (*q*, 6,3 Hz) 1 H.

⁷⁾ Vgl. auch [20].

⁸⁾ Die Werte gelten jeweils für das überwiegende Stereoisomere.

⁹⁾ Weitere physikalische Daten von **17** vgl. [12].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Schäfer & H. Hellmann*, *Angew. Chem.* 79, 566 (1967).
[2] *R. Hüttel, P. Tauchner & H. Forkl*, *Chem. Ber.* 105, 1 (1972).
[3] *U. Burger & A. Delay*, *Helv.* 56, 1345 (1973).
[4] *H. Hogeveen & P. W. Kwant*, *Tetrahedron Letters* 1973, 423.
[5] *A. Delay & U. Burger*, unveröffentlicht.
[6] *H. N. Junker, W. Schäfer & H. Niedenbrück*, *Chem. Ber.* 100, 2508 (1967).
[7] *L. A. Paquette, S. A. Lang, Jr., S. K. Porter & J. Clardy*, *Tetrahedron Letters* 1972, 3137.
[8] *L. A. Paquette, R. J. Haluska, M. R. Short, L. K. Read & J. Clardy*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 529 (1972).
[9] *R. B. King & A. Efraty*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 3773 (1972).
[10] *L. Fitjer & J. M. Conia*, *Angew. Chem.* 85, 347 (1973).
[11] *W. G. Young, H. K. Hall, Jr., & S. Winstein*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4338 (1956).
[12] *L. De Vries*, *J. org. Chemistry* 25, 1838 (1960).
[13] *J. E. Dubois & R. Luft*, *Bull. Soc. chim. France* 1954, 1148, 1153.
[14] *J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell & H. H. Brintzinger*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 1219 (1972).
[15] *J. E. Bercaw, E. Rosenberg & J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 612 (1974).
[16] *R. B. King & M. B. Bisnette*, *J. organometal. Chemistry* 8, 287 (1967).
[17] *J. W. Kang & P. M. Maillis*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3259 (1968).
[18] *J. W. Kang, K. Moseley & P. M. Maillis*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5970 (1969).
[19] *J. L. Thomas*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1838 (1973).
[20] *R. Criegee & H. Grüner*, *Angew. Chem.* 80, 447 (1968).

230. On the Ring-Expansion in Aromatic Nitrenes and Carbenes

by **Rolf Gleiter**¹⁾, **Wolfgang Rettig**,

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

and **Curt Wentrup**

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

(3. VII. 74)

Summary. The ring expansion, phenylnitrene (**1**) → azepinylidene (**3**) has been investigated using the CNDO/2 and Extended *Hückel* method. Both methods predict that the nitrene-nitrogen of **1** is moving out of the molecular plane on the path of minimum energy. Whether an intermediate **2** is formed or not, the net charge during the reaction indicates that an interaction between the filled nitrene p-orbital and an empty MO of the ring is important in lowering the transition state. The results are compared with experimental results of arylnitrenes and arylcarbenes. The rearrangement of tolylcarbenes to benzocyclobutene and styrene has been re-examined experimentally and interpreted in terms of the dynamics of the out of plane movement of the carbene during ring expansion.

The ring expansion of aromatic nitrenes (**1** → **3**) may be a direct process, or it may involve the intermediate **2** (equation (1)) [1–6]. Regardless of this question, the detailed movement of the atoms during this rearrangement is of interest; *i.e.* does the nitrene-N stay in the plane of the ring during the rearrangement, or does it move

¹⁾ Present address: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D 61-Darmstadt, Petersenstr. 15.