

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *V. Coviello & A. E. Siegrist*, *Helv.* **59**, 802 (1976).  
 [2] *I. Okubo & M. Tsujimoto* (*Mitsui Chemical Industry Co.*), *Jap. Pat. Publ.* 63-25832 und 64-5962 (*Jap. Prior.* 12.9.1961) und 64-29450 (*Jap. Prior.* 18.7.1962); *G. Hayakawa & T. Inoue* (*Nisso Chemical Industries Ltd.*), *Jap. Pat. Publ.* 65-2777 (*Jap. Prior.* 14.3.1962) und *Jap. Pat. Publ.* 65-25508 (*Jap. Prior.* 26.2.1962); *E. Schinzel, R. Austrup & K. H. Lebkücher* (*Farbwerke Hoechst AG*), *Deutsch. Pat.* 1419330 und 1670931 vom 9.6.1962.  
 [3] *W. Sahn, E. Schinzel & G. Rösch* (*Farbwerke Hoechst AG*), *Deutsch. Offenlegungsschrift* 2105305 vom 5.2.1972.  
 [4] *W. Stilz & H. Pommer* (*BASF AG*), *Deutsch. Pat.* 1108219 vom 15.5.1959, 1122065 vom 15.3.1960 und 1122524 vom 26.3.1960; *W. Stilz, H. Pommer & K. H. König* (*BASF AG*), *Deutsch. Pat.* 1112072 vom 12.8.1959; *H. Pommer, W. Stilz, H. Hantge & M. Rosenkranz* (*BASF AG*), *Deutsch. Pat.* 1444003 vom 31.10.1963; *W. Stilz, H. Pommer, E. Wolff & H. Fessmann* (*BASF AG*), *Deutsch. Pat.* 1469821 vom 24.6.1959.  
 [5] *A. E. Siegrist*, *Helv.* **50**, 906 (1967).  
 [6] *A. E. Siegrist & V. Coviello* (*Ciba-Geigy AG*), *Schweiz. Patentanmeldung* 73-16246 und 73-16247 vom 19.11.1973.  
 [7] *A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber*, *Helv.* **52**, 2521 (1969).  
 [8] *J. N. Ashby, H. J. Barber, A. J. Erwins, G. Newbery & A. D. H. Self*, *J. chem. Soc.* **1942**, 103.  
 [9] *G. Riezebos & E. Havinga*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **80**, 446 (1961).  
 [10] *Kodak Ltd.*, *Franz. Pat.* 1378455 (*Engl. Prior.* 17.12.1962).  
 [11] *H. Scheuermann & P. Hell* (*BASF AG*), *Deutsch. Offenlegungsschrift* 2038408 vom 1.8.1970.  
 [12] *R. Neher & K. Miescher*, *Helv.* **29**, 449 (1946).  
 [13] *W. J. Dale & H. R. Hennis*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2143 (1959).  
 [14] *A. de Buman & A. E. Siegrist*, *Helv.* **57**, 1352 (1974).  
 [15] *J. Garmatter & A. E. Siegrist*, *Helv.* **57**, 945 (1974).  
 [16] *G. Kormany, G. Kabas, H. Schlöpfer & A. E. Siegrist* (*Ciba-Geigy AG*), *Schweiz. Patentanmeldung* 74-11109 vom 18.8.1974.  
 [17] *U. Pintschovius, E. Schinzel & G. Rösch* (*Farbwerke Hoechst AG*), *Deutsch. Offenlegungsschrift* 2060228 vom 8.12.1970.  
 [18] *K. Weber, P. Liechti, H. R. Meyer & A. E. Siegrist* (*Ciba-Geigy AG*), *Deutsch. Pat.* 1794386 (*Schweiz. Prior.* 3.10.1967).

## 84. Photoreaktionen von 3-substituierten Cumarinen

von Karl-Heinz Pfoertner

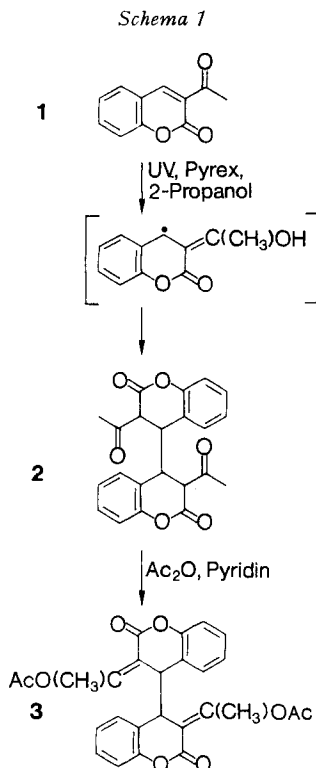
Chemische Forschungsabteilung der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*,  
CH-4002 Basel

(12. I. 76)

**Photoreactions of 3-substituted Coumarins.** – *Summary.* UV.-irradiation of 3-acetylcoumarin in 2-propanol gives the dihydrodimer **2**. In benzene solutions 2- and 4-vinylpyridine, 1,1-dichloro-ethylene, 2,3-dimethylbutadiene, vinylene carbonate and cyclohexene add to 3-acetylcoumarin and 3-methoxycarbonylcoumarin yielding the cyclobutanes **4** to **11**.

**1. Dihydrodimerisierung von 3-Acetylcoumarin.** – Kürzlich haben wir ein Dihydrodimeres beschrieben, das bei der Photoreduktion von 4,6-Dimethyl-2-pyrimidinol in 2-Propanol entsteht [1]. Wir haben nun gefunden, dass die Photoreduktion des 3-Acetylcumarins (**1**) in 2-Propanol ein formal analoges Dihydrodimeres **2** liefert. Die beiden Reaktionen unterscheiden sich vermutlich im photophysikalischen Primärprozess, der beim Pyrimidin-Derivat zu einer  $\pi, \pi^*$ -Anregung, beim

3-Acetylcumarin dagegen sehr wahrscheinlich<sup>1)</sup> zu einer  $n,\pi^*$ -Anregung führt. Die Analogie im photochemischen Verhalten der konjugierten Iminogruppe des Pyrimidin-Derivats und der konjugierten Ketogruppe von **1** ist jedoch nicht zu übersehen<sup>2)</sup>. Man erhält nicht nur analoge Reaktionsprodukte, sondern in beiden Fällen scheint auch eine Wasserstoff-Übertragung vom 2-Propanol auf das betreffende Heteroatom stattzufinden (*Schema 1*). Für **1** folgt das u. a. aus der Tatsache, dass Cumarin-3-carbonsäureester unter den gleichen Bedingungen keine Dihydrodimeren, sondern die bereits von anderen Autoren beschriebenen Cyclodimeren [2] ergeben. Nur die photochemisch angeregte Ketogruppe in **1** ist zur H-Abstraktion aus 2-Propanol befähigt.



Dass es sich bei **2** um ein Dihydrodimeres von **1** handelt, ist seinem Massenspektrum zu entnehmen ( $M^+ = 2 \times M^+ (\text{Acetylcumarin}) + 2 \text{ H}$ ). Entsprechend der symmetrischen Verteilung der hinzugekommenen Wasserstoffatome auf je eine der beiden Molekeln **1** dominiert im MS. von **2** das Signal für die halbe Masse von **2**. Seinem NMR.-Spektrum zufolge liegt **2** als ein Gemisch von Keto/Enol-Tautomeren vor. Um zu einer einheitlichen Verbindung zu gelangen, haben wir aus **2** das Enolacetat **3** her-

1) Da 3-substituierte Cumarine im Bereich von 300–400 nm stark absorbieren, war es bisher nicht möglich, zwischen dem  $n,\pi^*$ - und dem  $\pi,\pi^*$ -Tripletzustand spektroskopisch zu unterscheiden [2].

2) Weitere Hinweise auf das analoge photochemische Verhalten von im Ringsystem enthaltenen Iminogruppen und Ketonen finden sich bei A. Padwa *et al.* [3].

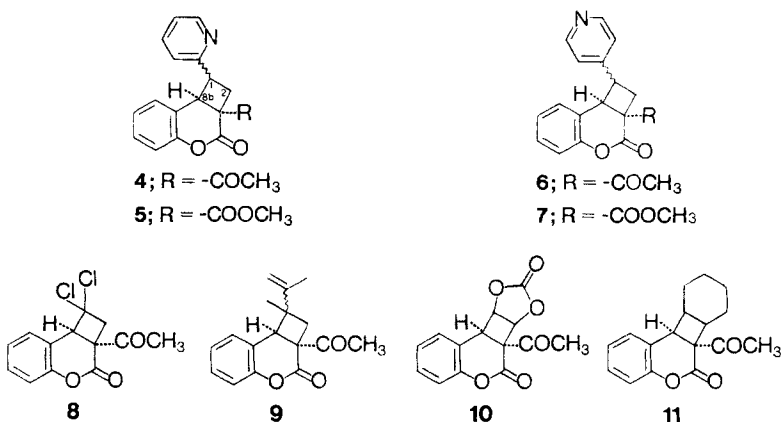
gestellt, dessen NMR.-Spektrum die mit dem Massenspektrum belegte Symmetrie von **2** bestätigt. Die Verknüpfung C(4)–C(4') in **2** ergibt sich daraus, dass die Methylgruppe des 3-Acetylrestes nach der Enolisierung zu **3** noch intakt ist und für das Proton an tertiären C-Atom (C(4) bzw. C(4')) ein Singulett bei 3,97 ppm erscheint.

**2. [2 + 2]-Cycloadditionen an 3-Acetyl- und 3-Methoxycarbonylcumarin.** – Bisher sind in der Cumarin-Reihe photochemische Cycloadditionen von Tetramethyläthylen, Cyclopenten und Ketendiäthylacetal an unsubstituiertes Cumarin [4] sowie von Cyclohexen an 4-Hydroxycumarin [5] beschrieben worden. Bei 3-substituierten Cumarinen sind dagegen nur Cyclodimerisierungen bekannt [2]. Es ist uns nun gelungen, 2- und 4-Vinylpyridin, 1,1-Dichloro-äthylen, 2,3-Dimethylbutadien, Vinylencarbonat und Cyclohexen photochemisch an 3-substituierte Cumarine zu addieren, wobei die Verbindungen **4–11** entstanden. Phenylvinylsulfon und  $\beta$ -Nitrostyrol dagegen reagierten unter den gleichen Bedingungen nicht.

Bei den Cycloadditionen unsymmetrisch substituierter Doppelbindungen fällt auf, dass immer nur eines der beiden möglichen Stellungsisomeren entsteht, nämlich dasjenige mit Substituenten am C(1) des Cyclobutanringes (Verbindungen **4–9**). Den gleichen Effekt haben *Hanifin & Cohen* [4] bei der Cycloaddition von Ketendiäthylacetal an Cumarin beobachtet. Sie nehmen die intermediäre Bildung eines Excimeren an, in welchem die Orientierung der beiden Reaktionspartner bereits vorgegeben ist. Wie Berechnungen der Ladungsverteilung in  $n,\pi^*$ -angeregten,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen zeigen, ist C( $\beta$ ) im Verhältnis zu C( $\alpha$ ) negativ [6]. Die Ladungsverteilung an der zu addierenden Doppelbindung des Ketendiäthylacetals, das sich im Grundzustand befindet, führt dann zu der Orientierung im Excimeren, die für die Struktur des Endproduktes verantwortlich ist. Diese Erklärung lässt sich jedoch nicht ohne weiteres auf die hier beschriebenen Reaktionen übertragen. Wir nehmen daher an, dass die sterische Hinderung durch den 3-Acetylrest die von uns gefundene Orientierung bewirkt.

Während die [2+2]-Cycloadditionen an Cumarin nur in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator ablaufen [4], lassen sich die entsprechenden Reaktionen bei

Schema 2

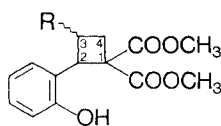


3-Acetyl- und 3-Methoxycarbonylcumarin durch direkte photochemische Anregung auslösen.

Die Strukturen der bisher unbekanntten Verbindungen sind aus spektroskopischen Daten abgeleitet worden (siehe exper. Teil). So ergibt sich z. B. für **4–7** die Verknüpfung des Pyridylrestes mit C(1) des Cyclobutanringes aus der Tatsache, dass das NMR.-Signal für das Proton an C(8b) ein Dublett ist. Entsprechend beweist das Auftreten eines Singulett für H–C(8b) in den Verbindungen **8** und **9**, dass die beiden Chloratome bzw. die Methylgruppe und der Isopropenylrest ebenfalls Substituenten an C(1) sind.

Bei den Cycloaddukten **4–10** handelt es sich um einheitliche Verbindungen, **11** ist dagegen ein Stereoisomergemisch. Die Acetylverbindungen **4** und **6** werden durch Säuren und Basen in undefinierter Weise zersetzt; nur bei den Methoxycarbonylverbindungen **5** und **7** gelingt die Öffnung des Lactonringes zu **12** bzw. **13** durch säurekatalysierte Umesterung in Methanol.

Schema 3



**12**; R = 2-Pyridyl

**13**; R = 4-Pyridyl

Den Dres. *W. Arnold* und *W. Vetter* sowie Frl. Dr. *M. Grosjean* danke ich für die Aufnahme und Interpretation der Spektren, den Herren *K. Schaffner* und *J. Foricher* für die Durchführung der Versuche und unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. *A. Dirscherl*) für die Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.*  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Angabe der chemischen Verschiebung in  $\delta$ -Werten (ppm), bezogen auf internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ); es bedeuten *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett, *m* = Multiplett, br. = breites Signal, *J* = Kopplungskonstante in Hz. IR.-Spektren: Angabe in  $\text{cm}^{-1}$ . Massenspektren (MS.): Angabe in Massenzahlen, in Klammern relative Intensitäten in % bzgl. des Basispiks (100%) und Zuordnungen; es werden nur die signifikanten Signale angegeben.

Die Belichtungen wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 2024 der *Hanauer Quarzlampegesellschaft* in einem Ringmantelgefäß durch einen wassergekühlten Kupfersulfat-Filter (35 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 1 l Wasser, Schichttiefe 1 cm) vorgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel waren *p. a. Merck*. Vor und während der Photoreaktion wurde mit Argon begast. Das eingesetzte 3-Acetylcumarin hatten wir nach *Knoevenagel* [7], das 3-Methoxycarbonylcumarin nach der Methode von *Bratus et al.* [8] hergestellt.

*3,3'-Diacetyl-3,3',4,4'-tetrahydro-4,4'-bicumarin (2).* 15 g 3-Acetylcumarin werden in 3,5 l 2-Propanol 6 h belichtet. Der dabei entstehende Niederschlag wird abgetrennt und kurze Zeit mit heissem Methanol extrahiert. Man erhält 14 g eines weissen Pulvers<sup>3)</sup>, Smp. 199°. – MS.: 378 (0,5,  $M^+$ ), 360 (1,2,  $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 189 (100), 188 (46), 173 (95), 171 (25), 147 (65), 118 (23), 91 (15), 89 (26), 43 (57). – IR. (KBr): 1660 (C=O, konjugierter Ester in der Enolform von **2**), 1610 (C=C des konjugierten Enols), 1585 und 1488 (Aromat), 1259 (C–O–C), 758 (*o*-disubst. Aromat).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (378.38) Ber. C 69.83 H 4.79% Gef. C 70.05 H 4.88%

<sup>3)</sup> Die vorgeschlagene Struktur ist mit dem NMR.-Spektrum im Einklang, jedoch werden die einzelnen Signale nicht angegeben, da es sich um ein Keto/Enol-Gemisch (ca. 3:1) handelt.

3,3'-Bis(1-acetoxy-äthyliden)-3,3',4,4'-tetrahydro-4,4'-bicumarin (3). 10,5 g **2** werden in einer Mischung von 100 ml Acetanhydrid und 80 ml Pyridin bei RT. über Nacht gerührt. Anschliessend dampft man im Wasserstrahlvakuum bei 60° ein und kristallisiert 3mal aus Benzol/*n*-Hexan: 3,2 g farblose Kristalle vom Smp. 244°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,16/s und 2,30/s (6 H, CH<sub>3</sub>-C=O und H<sub>3</sub>C-C=C); 3,97/s (1 H, H-C(4) bzw. H-C(4')); 6,75–7,50/m (4 H, aromatische H). – MS.: 360 (0,5, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>COOH – Keten), 342 (3, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>COOH), 232 (10), 189 (100), 173 (16), 171 (15), 43 (37). – IR. (KBr): 1764 und 1741 (C=O, Enolacetat und Phenylester), 1650 (C=C, Enol), 1617, 1590 und 1492 (Aromat), 1191 (C–O–C), 763 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (462,45) Ber. C 67.53 H 4.79% Gef. C 67.82 H 4.90%

2a-Acetyl-1-(pyrid-2-yl)-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumarin (4). 18,8 g 3-Acetylcumarin und 21,0 g 2-Vinylpyridin werden in 2 l Benzol 3,5 h belichtet. Danach wird das Lösungsmittel i. V. abgedampft, der braune Rückstand in Äther aufgenommen, mit Aktivkohle (Norit SX-1) behandelt und auf 300 ml eingeeignet. Beim Abkühlen erhält man 18,0 g farblose Kristalle vom Smp. 109°. – NMR. (DMSO, 60 MHz): 2,28/s (3 H, CH<sub>3</sub>-C=O); ~3/m (2 H, 2H-C(2)); 3,80/d × d × d, J<sub>1,2</sub> ≈ J<sub>1,8b</sub> ≈ 9 (1 H, H-C(1)); 4,32/d, J = 8,8 (1 H, H-C(8b)); 7–7,95/m (7 H, aromatische H); 8,63/d × d × d (1 H, H-C(6) des Pyridyls mit J<sub>o</sub> = 5,2, J<sub>m</sub> = 2 und J<sub>p</sub> = 1). – MS.: 293 (20, M<sup>+</sup>), 251 (55), 250 (90), 188 (35), 173 (100), 145 (21), 106 (30), 105 (60), 79 (27), 43 (41). – IR. (KBr): 1751 (C=O, Ester), 1705 (C=O, Keton), 1615, 1585, 1569 und 1488 (Aromat, Heteroaromat), 761 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (293,32) Ber. C 73.71 H 5.15 N 4.77% Gef. C 73.66 H 5.19 N 4.68%

2a-Methoxycarbonyl-1-(pyrid-2-yl)-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumarin (5). 20,4 g 3-Methoxycarbonylcumarin und 20 ml 2-Vinylpyridin werden in 2 l Benzol 5 h belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. V. wird der Rückstand in *n*-Hexan und wenig Benzol aufgenommen und mit Aktivkohle (Norit SX-1) behandelt. Beim Abkühlen kristallisieren 23 g Rohprodukt, das 2mal aus *n*-Hexan/Benzol umkristallisiert wird: 17,4 g weisse Kristalle vom Smp. 138°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,8–3,9/m (3 H, H-C(1), 2H-C(2)); 3,72/s, (3 H, in *m* eingeschlossen, COOCH<sub>3</sub>); 4,28/d, J ~ 8,5 (1 H, H-C(8b)); 6,95–7,35/m (6 H, aromatische H); 7,6/d × d × d (1 H, H-C(4) des Pyridyls mit J<sub>o</sub> = J<sub>o'</sub> = 7,5 und J<sub>m</sub> = 1,9); 8,82/m (1 H, H-C(6) des Pyridyls mit J<sub>o</sub> ≈ 5,6). – MS.: 309 (40, M<sup>+</sup>), 250 (38), 204 (80), 173 (100), 146 (48), 145 (17), 105 (66), 79 (28). – IR. (KBr): 1767 (C=O, Phenylester), 1739 (C=O, Ester), 1589, 1563 und 1490 (Aromat), 1255 (C–O–C, Ester), 1198 (C–O–C, Phenylester), 756 (*o*-disubst. Benzol-Derivat).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (309,32) Ber. C 69.89 H 4.89 N 4.53% Gef. C 69.87 H 4.87 N 4.41%

2a-Acetyl-1-(pyrid-4-yl)-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumarin (6). 12 g Acetylcumarin und 10 g 4-Vinylpyridin werden in 2 l Benzol 2 h belichtet. Man zieht das Lösungsmittel i. V. ab und nimmt den Rückstand in *n*-Hexan auf. Das daraus erhaltene gelbe Kristallinat wird aus *n*-Hexan/Benzol umkristallisiert (Entfärbung mit Aktivkohle Norit SX-1): 10,5 g weisse Kristalle vom Smp. 147°. – NMR. (DMSO, 60 MHz): 2,25/s (3 H, CH<sub>3</sub>-C=O); ~3,1/m (2 H, 2H-C(2)); 3,71/d × d × d, J<sub>1,2</sub> ≈ J<sub>1,8b</sub> ≈ 9 (1 H, H-C(1)); 4,17/d, J<sub>8b,1</sub> = 9 (1 H, H-C(8b)); 7,1–7,6/m (6 H, aromatische H + H-C(β) des Pyridyls); 8,58–8,7/m (2 H, H-C(α) des Pyridyls). – MS.: 293 (0,2, M<sup>+</sup>), 251 (43), 250 (70), 188 (47), 173 (100), 159 (40), 89 (18), 43 (52). – IR. (KBr): 1758 (C=O, Phenylester), 1702 (C=O, Keton), 1599, 1587, 1561 und 1491 (Aromat, Heteroaromat), 814 (4-Pyridyl), 771 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (293,32) Ber. C 73.71 H 5.15 N 4.77% Gef. C 73.77 H 5.22 N 4.56%

2a-Methoxycarbonyl-1-(pyrid-4-yl)-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumarin (7). 25 g 3-Methoxycarbonylcumarin und 22,5 g 4-Vinylpyridin werden in 2 l Benzol 3 h belichtet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. V. wird der Rückstand 2mal aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert: 18,3 g weisse Kristalle vom Smp. 139°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,8–4,0/m (4 H, H-C(1), 2H-C(2), H-C(8b)); 3,72/s (3 H, in *m* eingeschlossen, COOCH<sub>3</sub>); 6,9–7,6/m (6 H, aromatische H + H-C(β) des Pyridyls); 8,53–8,63/m (2 H, H-C(α) des Pyridyls). – MS.: 309 (1, M<sup>+</sup>), 278 (1,2, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 250 (23), 204 (100), 173 (78), 146 (46), 104 (12), 79 (15). – IR. (KBr): 1754 (C=O, Phenylester), 1735 (C=O, Ester), 1599, 1553 und 1492 (Aromat, Heteroaromat), 1260 (C–O–C, Ester), 1224 und 1199 (C–O–C, Phenylester), 832 (4-Pyridyl), 770 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (309,32) Ber. C 69.89 H 4.89 N 4.53% Gef. C 70.03 H 5.02 N 4.35%

*2a-Acetyl-1,1-dichloro-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumarin (8)*. 18,8 g 3-Acetylcumarin und 20 g 1,1-Dichloro-äthylen werden in 2,5 l Benzol 4 h belichtet (Pyrexfilter an Stelle des Kupfersulfatfilters). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. V. wird der Rückstand aus 2-Propanol, dann aus 2-Propanol/*n*-Hexan kristallisiert: 12,5 g farblose Kristalle vom Smp. 94–95°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,27/s (3H, CH<sub>3</sub>–C=O); 3,60/Zentrum eines *AB*-Spektrums,  $J_{AB} = 13,5$  (2H, 2H–C(2)); 4,53/s (1H, H–C(8b)); 7,0–7,6/*m* (aromatische H). – MS.: 284 (0,1, *M*<sup>+</sup>, 2Cl enthaltend), 242 (22, *M*<sup>+</sup>–Keten, 2Cl enthaltend), 188 (75, *M*<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 173 (100), 159 (90), 43 (75). – IR. (KBr): 1752 (C=O, Phenylester), 1730 und 1720 (C=O, Keton), 1620, 1588 und 1490 (Aromat), 1200 (C–O–C), 764 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (285,13) Ber. C 54.76 H 3.54 Cl 24.87% Gef. C 54.73 H 3.44 Cl 24.75%

*2a-Acetyl-1-isopropenyl-1-methyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumerin (9)*. 20 g 3-Acetylcumarin und 50 ml 2,3-Dimethylbutadien werden in 2,5 l Benzol 4 h belichtet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels i. V. verbleibende Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen und mit Aktivkohle (Norit SX-1) entfärbt. Bei +4° kristallisieren über Nacht 13,5 g; die Mutterlauge ergibt nach Einengen und Kühlen auf –18° weitere 3,0 g: farblose Kristalle vom Smp. 61°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 1,04/s (3H, H<sub>3</sub>C–C(1)); 1,78/*d* × *d*,  $J_1 = J_2 = 1$  (3H, H<sub>3</sub>C–C=C); 2,24/s (3H, CH<sub>3</sub>–C=O); 2,52 und 3,06/Teile eines *AB*-Spektrums, Fernkopplung ( $J \sim 1$ ) mit H–C(8b),  $J_{AB} = 12$  (2H, 2H–C(2)); 4,02/s, leicht verbreitert durch Fernkopplung (1H, H–C(8b)); 4,88/*m*  $\approx q$  mit  $J = 1$  (2H, 2H–C=C); 6,95–7,5/*m* (aromatische H). – MS.: 252 (0,6, *M*<sup>+</sup>–H<sub>2</sub>O), 227 (37, *M*<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>CO), 189 (20), 188 (10), 173 (48), 159 (12), 82 (100), 67 (40), 43 (40). – IR. (KBr): 1749 (C=O, Phenylester), 1714 (C=O, Keton), 1640 (C=C), 1615, 1587 und 1490 (Aromat), 1175 (C–O–C), 763 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (270,33) Ber. C 75.54 H 6.71% Gef. C 75.71 H 6.88%

*2a-Acetyl-1,2-carbonylldioxy-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumarin (10)*. 1 g Acetylcumarin und 5 g Vinylencarbonat werden in 350 ml Benzol 5 h mit einer 150 Watt Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ-150 der Hanauer Quarzlampengesellschaft) durch einen Pyrex-Filter belichtet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. V. wird der ölige Rückstand in Isopropyläther/Aceton aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisieren 0,6 g **10**, die aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert werden: farblose Blättchen vom Smp. 192–194°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>/DMSO 1:1, 60 MHz): 2,47/s (3H, CH<sub>3</sub>–C=O); 4,65/*d* × *d*,  $J = 4$ ,  $J = 1$  (1H, H–C(8b)); 5,28/*d* × *d*,  $J = 4$ ,  $J = 6$  (1H, H–C(1)); 5,67/*d* × *d*,  $J = 6$ ,  $J = 1$  (1H, H–C(2)); 6,9–7,5/*m* (aromatische H). – MS.: 274 (*M*<sup>+</sup>, 0,2), 231 (5, *M*<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>CO), 188 (62, *M*<sup>+</sup>–CO<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>CO), 173 (47), 131 (20), 43 (100). – IR. (KBr): 1823 und 1804 (C=O, 5-Ring-Carbonat), 1752 (C=O, Phenylester), 1720 (C=O, Keton), 1618, 1589 und 1494 (Aromat), 1241 und 1217 (C–O–C, Ester), 1157 (C–O–C, Phenylester), 775 und 769 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (274,23) Ber. C 61.32 H 3.67% Gef. C 61.36 H 3.65%

*2a-Acetyl-1,2-tetramethylen-1,2,2a,8b-tetrahydro-cyclobuta[c]cumarin (11)*. 3 g Acetylcumarin und 25 ml Cyclohexen werden in 325 ml Benzol 1,5 h wie bei der Herstellung von **10** belichtet. Dann wird das Lösungsmittel i. V. abgedampft und der Rückstand mit Cyclohexan/Aceton 7:3 an Kieselgel chromatographiert. Nach Eindampfen der zusammengehörenden Fraktionen wird der ölige Rückstand bei 141°/1,5 Torr destilliert: 2,0 g gelbes Öl<sub>14</sub>. – MS.: 270 (2,5, *M*<sup>+</sup>), 255 (12), 228 (15), 227 (39), 189 (100), 173 (54), 171 (20), 159 (25), 67 (23), 43 (35). – IR. (KBr): 1753 (C=O, Ester), 1711 (C=O, Keton), 1613, 1590 und 1493 (Aromat), 1166 (C–O–C), 760 (*o*-disubst. Aromat).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (270,33) Ber. C 75,54 H 6,71% Gef. C 75,41 H 6,64%

*Dimethyl-2-(*o*-hydrophenyl)-3-(pyrid-2-yl)-1,1-cyclobutandicarboxylat (12)*. 4 g **5** werden unter Zugabe von 6 ml konz. Salzsäure in 200 ml Methanol gelöst und 3 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. V. wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung basisch gemacht, wobei die Substanz teilweise ausfällt. Man extrahiert mit Äther, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert i. V. ab. Der Rückstand wird in heissem Methanol aufgenommen, woraus sich beim Abkühlen auf 0° 3,1 g glasklare Kristalle abscheiden: Smp. 133–135°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,5–3,3/*m* (2H, 2H–C(4)); 3,26/s (3H, COOCH<sub>3</sub>);

4) Die vorgeschlagene Struktur ist mit dem NMR.-Spektrum in Einklang, jedoch werden die einzelnen Signale nicht angegeben, da es sich um ein Stereoisomeregemisch handelt.

3,77/s (COOCH<sub>3</sub>); 4,15–4,7/m (2H, H–C(2) und H–C(3)); 6,7–7,7/m (7H, aromatische H); ~8,6/m, br. (2H, H–C(α) des Pyridyls und O–H). – MS.: 341 (5, M<sup>+</sup>), 309 (38), 250 (39), 204 (80), 180 (92), 173 (100), 146 (50), 113 (40), 106 (33), 105 (78), 79 (37), 59 (22). – IR. (KBr): 3244 (O–H), 1744 und 1706 (C=O, Ester), 1612, 1590, 1576, 1569 und 1488 (Aromat, Heteroaromat), 1282 und 1225 (C–O–C), 767 (o-disubst. Aromat).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> (341,36) Ber. C 66.85 H 5.61 N 4.10% Gef. C 66.77 H 5.69 N 3.98%

*Dimethyl-2-(o-hydroxyphenyl)-3-(pyrid-4-yl)-1,1-cyclobutandicarboxylat (13)*. **13** erhält man auf die gleiche Weise wie **12**: 30 g **7** ergeben 26 g weisse Kristalle vom Smp. 142–144°. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,25–2,6/m und 3,1–3,35/m (2H, 2H–C(4)); 3,33/s (3H, in *m* eingeschlossen, COOCH<sub>3</sub>); 3,83/s (3H, COOCH<sub>3</sub>); 4,08–4,58/m (2H, H–C(2) und H–C(3)); 6,75–7,4/m (aromatische H und H–C(β) des Pyridyls); ~8,5/m, br. (3H, H–C(α) des Pyridyls und O–H). – MS.: 341 (0,2, M<sup>+</sup>), 310 (0,5), 250 (20), 204 (95), 197 (37), 196 (25), 173 (70), 146 (48), 113 (100), 59 (41).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> (341,36) Ber. C 66.85 H 5.61 N 4.10% Gef. C 66.78 H 5.65 N 3.90%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K.-H. Pfoertner*, *Helv.* **58**, 865 (1975).  
 [2] *D. V. Rao, H. Ulrich, F. A. Stuber & A. A. R. Sayigh*, *Chem. Ber.* **106**, 388 (1973).  
 [3] *A. Padwa, M. Dharan, H. Smolanoff & S. J. Wetmore, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 1945 (1973).  
 [4] *J. W. Hanifin & E. Cohen*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1419.  
 [5] *R. G. Hunt, C. J. Potter, S. T. Reid & M. L. Roantree*, *Tetrahedron Letters* **1975**, 2327.  
 [6] *E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu & R. B. Mitra*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5570 (1964).  
 [7] *E. Knoevenagel*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 730 (1898).  
 [8] *I. N. Bratus, V. G. Voronin & V. N. Belov*, *Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Sintetich. i. Natural'n. Dushistyykh Veshchestr.* **6**, 81 (1963); *Chem Abstr.* **61**, 11959 h (1964).

## 85. A Convenient Alkyl, Cycloalkyl and Aralkyl Disulfides Synthesis from Aliphatic and Aromatic Aldehydes, Aliphatic Ketones and Cycloketones

by **Victor Israel Cohen**

Organic Chemistry Laboratory, Sciences Faculty, Ferdowsi University, Mashhad, Iran

(31. VII. 75)

*Summary.* The reaction of aliphatic and aromatic aldehydes, aliphatic ketones, and cycloketones with hydrogen sulfide in anhydrous pyridine triethylamine medium, provides a satisfactory method for preparation of alkyl, cycloalkyl, and aralkyl disulfides.

As a part of our current research, we proceeded to synthesize and study thioamide derivatives of *Schiff* bases I through the thiolysis of corresponding nitriles II in anhydrous medium [1]. However in this case the reaction took an unusual path. The addition of hydrogen sulfide to II in the presence of triethylamine and pyridine, an excess of which may serve as solvent, and after 2 days at room temperature, in all cases afforded the same compound, m. p. 222°. It crystallized from *n*-butanol. Its mass spectrum showed a molecular ion peak at 364 *m/e* and were about 2% of the base peak. The base peak was observed at 116 *m/e* that we attribute to *p*-NC–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>–.