

# Zur Konstitution einer Verbindung $C_5H_2Br_2O_2$ und ihres Adduktes mit Cyclopentadien

Vorläufige Mitteilung

Von

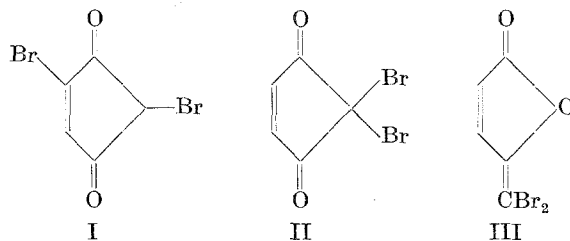
**H. Koch und J. Pirsch**

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 11. April 1962)

Für die von *Wolff* und *Rüdel* (1897) dargestellte Verbindung der Zusammensetzung  $C_5H_2Br_2O_2$  vom Schmp.  $137^\circ$  wird Lactonstruktur angenommen. Die Annahme wird durch experimentelle Befunde gestützt.

Durch Einwirkung von (rauchender) Schwefelsäure auf das Bromierungsprodukt von Lävulinsäure, dem wahrscheinlich die Konstitution einer 3,5-Dibrom-pentan-4-on-säure zukommen dürfte, erhielten *L. Wolff* und *F. Rüdel*<sup>1</sup> seinerzeit zwei kristallisierte Verbindungen der Zusammensetzung  $C_5H_2Br_2O_2$  mit den Schmelzpunkten  $99$  bzw.  $137^\circ$ , welchen sie auf Grund ihrer Untersuchungen die Strukturformeln I bzw. II zuordneten.



Die Ansicht von *Wolff* und *Rüdel* über die Struktur der beiden Isomeren blieb Jahrzehnte hindurch unwidersprochen. Erst in neuerer Zeit wurde durch eine Arbeit von *E. J. Gren* und *G. J. Wanag*<sup>2</sup> wahr-

<sup>1</sup> Ann. Chem. **294**, 183 (1897).

<sup>2</sup> Ber. Akad. Wiss. UdSSR **133**, 588 (1960), zit. nach Chem. Zbl. **1961**, 13508.

scheinlich gemacht, daß es sich, zumindest bei der höherschmelzenden Verbindung, nicht um ein  $\beta$ -Diketon handelt, sondern daß hier vielmehr eine Substanz mit Lactonstruktur vorliegt.

Die letztgenannte Publikation, von welcher wir erst vor kurzem Kenntnis erlangten, berührt ein Arbeitsgebiet, mit dem wir uns bereits seit längerer Zeit beschäftigten<sup>3, 4</sup>, und zwingt uns nun dazu, Teilergebnisse, welche zu den gleichen Schlußfolgerungen führten, bekanntzugeben.

Nach unseren Versuchsergebnissen kommt der Verbindung vom Schmp. 137° nicht die Struktur eines  $\beta$ -Diketons (II), sondern vielmehr die eines Enollactons (III) zu, also gerade die Struktur, welche bereits *Wolff* selbst in Betracht gezogen, dann aber zugunsten der Struktur II verworfen hatte.

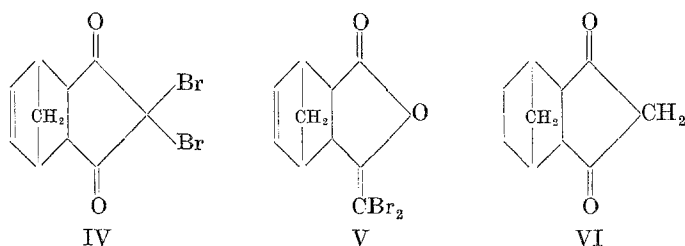
Die bei 137° schmelzende Verbindung ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, in *Diels-Alder*-Reaktionen als dienophile Komponente zu fungieren. Ihre Addukte an Butadien<sup>5</sup>, 1-Vinyl-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalin<sup>5</sup>, 1,3-Cyclohexadien<sup>3</sup> und Cyclopentadien<sup>4</sup> sind seit längerer Zeit bekannt. Unsere Versuche, Diensynthesen auch mit dem tiefer-schmelzenden Isomeren (I) zu erzielen, waren nicht von Erfolg begleitet. Mit der Addukt-Bildung fanden wir jedoch eine Möglichkeit, das überaus reaktive System der *Wolff*schen Dibromverbindungen in einem Falle zu stabilisieren. Gleichzeitig ist damit die Konjugation der olefinischen Doppelbindung zu einer Carbonyldoppelbindung erwiesen. Da das Addukt mit Cyclopentadien am bequemsten zugänglich ist und bei den anderen Addukten kein prinzipiell abweichendes Reaktionsverhalten zu erwarten ist, beschränken wir die folgenden Betrachtungen auf diese Verbindung sowie auf das Ausgangsprodukt vom Schmp. 137°.

Wenn man die von *Wolff* vorgeschlagene Struktur II für das Ausgangsprodukt als richtig annimmt, dann müßte das Addukt die Konstitution IV besitzen. Derartige 2,2-dihalogenierte  $\beta$ -Diketone sind ziemlich reaktionsfähig. Die Substitution des Broms durch Wasserstoff und andere Elemente oder Gruppen ist bei zahlreichen analog gebauten Verbindungen durchgeführt worden. Wir haben an unserem Addukt verschiedene Reaktionen untersucht, in keinem Fall jedoch ein Resultat erzielt, das die Struktur IV gesichert hätte, hingegen sprechen alle Befunde für das Vorliegen einer Verbindung der Konstitution V. Den eindeutigsten Verlauf nahm die katalytische Hydrierung in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladium-Kohle. Wir wollen im Rahmen dieser Mitteilung nur auf die letztgenannten Experimente eingehen.

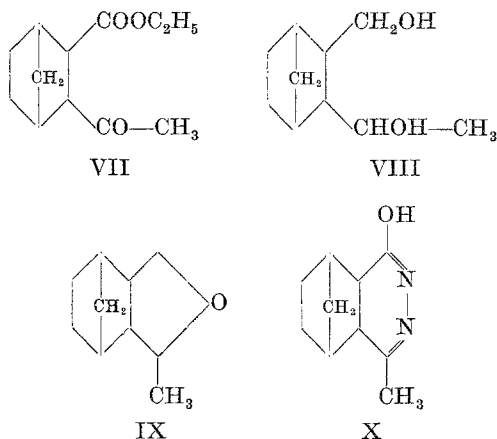
<sup>3</sup> *A. Benedikt*, Dissertat., Univ. Wien, 1945 (unveröffentlicht).

<sup>4</sup> *H. Koch*, Dissertat., Univ. Wien, 1958 (unveröffentlicht).

<sup>5</sup> *E. Dane* und *K. Eder*, Ann. Chem. **539**, 212 (1939).



Bei der Hydrierung des Cyclopentadien-Adduktes wird nicht das gemäß IV zu erwartende Tetrahydrodicyclopentadien-1,3-dion (VI) erhalten, sondern ein 3-Acetyl-bicyclo[2,2,1]heptancarbonsäure-(2)-ester (VII), dessen Ester-alkyl von dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol stammt. Die Konstitution von VII haben wir durch Herstellung mehrerer Derivate (siehe exper. Teil) sowie durch Synthese auf anderem Wege<sup>6</sup> gesichert. Die endo-Konfiguration der Substituenten in bezug auf das Bicycloheptansystem, welches nach der Orientierungsregel für Dien-synthesen<sup>7</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten war, ist durch die Synthese<sup>6</sup> exakt bewiesen. Daß die cis-Stellung der Substituenten auch im Verlauf der Ringöffnung bei der Hydrierung gewahrt bleibt, ließ sich durch Reduktion von VII zur Dihydroxyverbindung VIII und Ringschluß zum Phthalanabkömmling IX sowie durch Kondensation von VII mit Hydrazin zu einem Pyridazinderivat (X) zeigen.



Die Bildung eines Esters (VII) im Verlauf der Hydrierung ist wohl am besten erklärbar, wenn man eine Umesterung durch den in großem Überschuß vorliegenden Alkohol annimmt. Die Öffnung des Enollactons muß dabei in einem Stadium erfolgen, in dem die enolische Doppel-

<sup>6</sup> H. Koch, Mh. Chem. **93**, 301 (1962).

<sup>7</sup> K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. **50**, 510 (1937).

bindung noch erhalten ist, da bei vorheriger Absättigung derselben eine sekundäre Hydroxylgruppe entstehen müßte. Tatsächlich wird jedoch eine Ketogruppe gebildet. Die Hydrierung verläuft gegen Ende zu träge, doch werden glatt drei Mol Wasserstoff verbraucht. Bricht man sie jedoch vorzeitig ab, dann erhält man bromhaltige Verbindungen mit Ketonfunktion. Bei vollständiger Absättigung mit Wasserstoff können im Anschluß zwei Mol  $H^+$  und zwei Mol Bromid-Ion titrimetrisch erfaßt werden.

Bei der Hydrierung der Ausgangssubstanz vom Schmp.  $137^\circ$  wird unter Aufnahme von drei Mol Wasserstoff und Freisetzung von je zwei Mol  $H^+$  und Bromid Lävulinsäureäthylester gebildet. Dieses Ergebnis zeigt im Verein mit den vorhergehenden Ausführungen, daß in der von *Wolff* und *Rüdel* erstmals beschriebenen Verbindung  $C_5H_2O_2Br_2$  vom Schmp.  $137^\circ$  ein Enollacton der Struktur III vorliegen muß, sofern man in den Hydrierungsprodukten nicht das Ergebnis einer weitgehenden Strukturveränderung annehmen möchte.

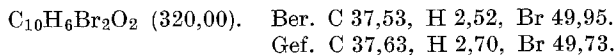
### Experimenteller Teil

#### *Darstellung des Ausgangsprodukts $C_5H_2Br_2O_2$ vom Schmp. $137^\circ$*

20 g Dibromlävulinsäure werden mit 120 g rauchender Schwefelsäure (Anhydridgehalt ca. 30%) übergossen und 1—2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch auf zerkleinertes Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und sofort einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das übergehende Produkt wird getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Ausb.: 10—12 g, Schmp.  $137^\circ$ .

#### *Addukt mit Cyclopentadien*

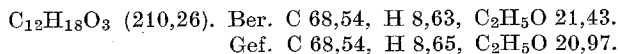
10 g des Ausgangsprodukts vom Schmp.  $137^\circ$  wurden in 50 ml Benzol suspendiert und mit 6 g frisch destilliertem Cyclopentadien 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Feine weiße Nadeln (V), Schmp.  $88^\circ$ . Ausb.: 10,5 g.



#### *Hydrierung von V: 3-Acetyl-bicyclo[2,2,1]heptan-carbonsäure-(2)-äthylester (VII)*

10 g V wurden in Äthanol gelöst und in Gegenwart von Pd/C hydriert. Es wurden 3 Mol  $H_2$  aufgenommen.

Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit  $NaHCO_3$  neutralisiert und die wässrige Lösung mehrmals ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde anschließend i. Vak. destilliert. Farblose, esterartig riechende Flüssigkeit, Sdp.<sub>12</sub>  $140—142^\circ$ . Ausb.: 5,3 g.



*Semicarbazon*: farblose Kristalle, Schmp. 158—159°.

$C_{13}H_{21}N_3O_3$  (267,33). Ber. C 58,40, H 7,92, N 15,72,  $C_2H_5O$  16,85.  
Gef. C 57,50, H 8,03, N 15,05,  $C_2H_5O$  15,94.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: gelbe glänzende Blättchen, Schmp. 140°.

$C_{18}H_{22}N_4O_6$  (390,40). Ber. C 55,38, H 5,68, N 14,36,  $C_2H_5O$  11,54.  
Gef. C 55,41, H 5,65, N 14,48,  $C_2H_5O$  11,41.

*Hydrierung des Ausgangsprodukts  $C_5H_2Br_2O_2$  vom Schmp. 137°: Lävulin-säureäthylester*

6 g der Verbindung vom Schmp. 137° wurden in derselben Weise wie das Addukt V hydriert.

Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>20</sub> 100—105°. Ausb.: 2,8 g.

*Semicarbazon*: farblose Kristalle, Schmp. 150°<sup>8</sup>.

$C_8H_{15}N_3O_3$  (201,23). Ber.  $C_2H_5O$  22,39. Gef.  $C_2H_5O$  23,35.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: gelbe Kristalle, Schmp. 101—102°.

$C_{13}H_{16}N_4O_6$  (324,30). Ber. C 48,14, H 4,97, N 17,28,  $C_2H_5O$  13,89.  
Gef. C 48,55, H 4,95, N 15,99,  $C_2H_5O$  13,26.

*Reduktion von VII mit  $LiAlH_4$ : 2-Hydroxymethyl-3-(1'-hydroxyäthyl-1')-bicyclo[2,2,1]heptan (VIII)*

3 g VII wurden mit überschüssigem  $LiAlH_4$  in Äther reduziert. Das Rohprodukt wurde durch Destillation aus einem Kugelrohr gereinigt (145 bis 150°/0,1 Torr). Ausb.: 2,2 g.

$C_{10}H_{18}O_2$  (170,24). Ber. C 70,55, H 10,69. Gef. C 70,55, H 10,90.

*$\alpha$ -Methyl-3,6-endomethylen-hexahydrophthalan (IX)*

2 g VIII wurden in 25 ml 40proz.  $H_2SO_4$  gelöst und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit NaCl gesättigt und mit wenig Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit  $CaCl_2$  getrocknet, filtriert und hierauf vorsichtig i. Vak. eingedampft. Farbloses, terpenartig riechendes Öl.

$C_{10}H_{16}O$  (152,23). Ber. C 78,90, H 10,59. Gef. C 78,13, H 10,33.

*1-Hydroxy-4-methyl-5,8-endomethylen-5,6,7,8,9,10-hexahydro-2,3-diaza-naphthalin (X)*

5 g VII wurden mit 1,3 g Hydrazin bis zur Lösung auf 120° erhitzt und anschließend i. Vak. vom überschüssigen Hydrazin befreit. Reinigung des Reaktionsproduktes durch mehrmalige Sublimation i. Vak. bei einer Badtemperatur von 130—140°.

Lockerer weißes Pulver, Schmp. 162°. Ausb.: 3,2 g.

$C_{10}H_{14}N_2O$  (178,83). Ber. C 67,39, H 7,92, N 15,71.  
Gef. C 67,57, H 7,84, N 15,70.

<sup>8</sup> Vgl. *Beilsteins Hdb. org. Chem.*, 4. Aufl. 3, 675.

*3-Hydroxy-6-methyl-4,5-dihydro-pyridazin*

1,5 g des durch Hydrierung des Dibromkörpers  $C_5H_2Br_2O_2$  vom Schmp.  $137^\circ$  gewonnenen Lävulinsäureäthylesters wurden mit 0,5 g Hydrazin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert. Weiße Kristallmasse, Schmp.  $102-103^\circ$ . Ausb.: 1,2 g.

Mischschmp. mit einem auf anderem Wege<sup>9</sup> hergestellten Produkt:  $102^\circ$ .

---

<sup>9</sup> Vgl. *L. Wolff*, Ann. Chem. **394**, 98 (1912).