

ÜBER DIE PYROLYSE DES NATRIUMSALZES VON 3-PROPIONYLOXY-2.2.4.4-  
TETRAMETHYL-CYCLOBUTANON-TOSYLHYDRAZON IN GEGENWART VON  
KUPFERPULVER

Günther Maier und Michael Straßer  
Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule Karlsruhe

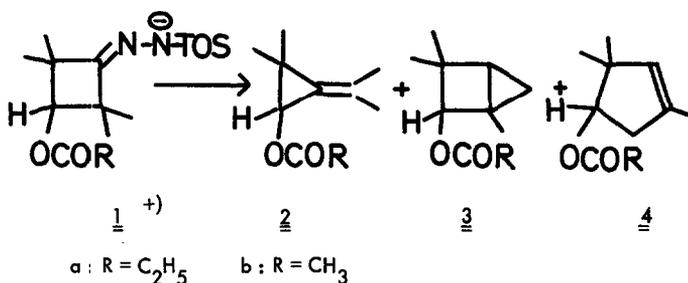
(Received 2 November 1966)

Für den Sexuallockstoff der weiblichen amerikanischen Küchenschabe (*Periplaneta americana* L.) (1a, b, c) wurde ursprünglich Struktur 2a angenommen (1b). Die unmittelbare Folge war, daß in verschiedenen Arbeitskreisen versucht wurde, Verbindung 2a (1d, e, g, i, k), deren Hydrierungsprodukt (1f) oder mit 2a eng verwandte Verbindungen (1h) zu synthetisieren.

In Analogie zu Befunden bei der Zersetzung des Bis-tosylhydrazons von Tetramethyl-cyclobutandion-1.3 (2) hofften wir, 2a durch Pyrolyse des Natriumsalzes 1a darstellen zu können. Wir haben dazu, wie inzwischen auch von MEINWALD und Mitarbb. (1g) und von SINGH (1i) beschrieben, das Salz 1a ausgehend von Tetramethyl-cyclobutandion synthetisiert und im Gemisch mit Kupferpulver in trockenem Zustand bei 135 - 140°C pyrolysiert.

Im Gegensatz zu den oben genannten Autoren, die weder bei der thermischen noch bei der photolytischen Zersetzung von 1a Verbindung 2a nachweisen konnten, fanden wir unter unseren Bedingungen, neben 2.4.4-Trimethyl-penten-2-al-5 (18%) und 3-Propionyloxy-2.2.4.4-tetramethyl-cyclobutanon (4%), drei isomere Ester (9%, 3%, 18%), denen wir die Struktur 2a, 3a und 4a zuordnen.

Ohne Kupfer entstanden völlig andere Produkte (1g, i).



Die bei der Pyrolyse im Wasserstrahlvakuum flüchtigen Produkte wurden in einer Kühlfalle aufgefangen. Die Hauptkomponenten wurden gaschromatographisch abgetrennt. Der Aldehyd wurde durch Chromatographie an einer Siliconsäule (100°C) entfernt, das Restgemisch wurde zweimal an einer Polyesterssäule (100°C) chromatographiert. Auf diese Weise gelang es, den Ketoester und die beiden Ester 2a und 4a rein zu erhalten. 3a konnte gaschromatographisch nicht vollständig von 2a abgetrennt werden. Dies gelang erst durch Ausfällen von 2a als OsO<sub>4</sub>-Pyridin-Addukt.

Analog zu 1a wurde das Natriumsalz des Tosylhydrazons von 3-Acetoxy-2.2.4.4-tetramethyl-cyclobutanon 1b durch Umsetzung von 3-Hydroxy-2.2.4.4-tetramethyl-cyclobutanon mit Acetanhydrid (Ausb. 86%, Sdp. 88°C/15 Torr) und anschließende Kondensation mit Tosylhydrazin zum entsprechenden Tosylhydrazone (Schmp. 140°C) dargestellt und pyrolysiert. Die Reaktionsprodukte entsprachen denen in der Propionyloxy-Reihe. Es wurden Trimethylpentenal (3%), Acetoxy-tetramethyl-cyclobutanon (4%), 2b (25%), 3b (6%) und 4b (16%) isoliert. Die Zersetzung von 1b hatte den Vorteil, daß es hier gelang, die Ester 2b und 3b an einer Fluor-silicon-Säule (100°C) direkt gaschromatographisch zu trennen.

+) Striche bedeuten Methylgruppen

DAY und WHITING (1d,k) haben kürzlich über die Darstellung von 2a aus Diazopropan und 3-Methyl-buta-1.2-dienyl-propionat berichtet. Nach dem NMR-Spektrum ist die von uns erhaltene Substanz mit der von diesen Autoren gefundenen identisch, aber verschieden von dem isolierten Lockstoff. Das NMR-Spektrum von 2b ( $\text{CCl}_4$ ; schwach aufgespaltenes ( $J=1\text{Hz}$ ) Singulett bei  $\tau=6.01$  (1H), Singulett bei 8.07 (3H), 8.25 (6H), 8.89 (3H) und 8.98 (3H)) ist eine gute Stütze für die angegebene Struktur.

Die Konstitution der bicyclischen Ester 3 folgt aus den Spektren (keine  $\text{C}=\text{C}$  - Bande in den IR-Spektren; NMR-Spektrum von 3b in  $\text{CCl}_4$ : Dublett bei 6.00 (1H,  $J=1.5\text{ Hz}$ ), vier Singulett (je 3H) bei 8.00, 8.83, 9.00 und 9.17, drei Cyclopropanprotonen als Multipletts zwischen 8.6 und 9.7) und der Tatsache, daß diese Verbindungen keine olefinischen Reaktionen zeigen.

Die Bildung der Cyclopentenester 4 ist überraschend. Diese können nicht durch Isomerisierung der bicyclischen Ester 3 entstanden sein, da dann der Acyloxy-Rest an dem zwischen den Methylgruppen liegenden Kohlenstoffatom sitzen mußte. Vielleicht entstehen die Ester 4 durch Umlagerung von intermediär gebildetem 1-Propionyloxy-(bzw. Acetoxy-) 2.2-dimethyl-3-isopropenyl-cyclopropan. Das NMR-Spektrum von 4b weist ein Quartett bei 5.13 (olef. H,  $J=1\text{Hz}$ ), ein Dublett eines Dubletts bei 5.29 (1H,  $J=5.5$  und 7 Hz), ein Multiplett zwischen 7.2 und 8.2 (2H), ein Dublett bei 8.59 (3H) und drei Singulett (je 3H) bei 8.30, 9.22 und 9.30 auf. Verseifung der Ester 4 gibt 2.2.4-Trimethylcyclopent-3-enol-(1), das seinerseits unter Wasserabspaltung 1.1.3-Trimethylcyclopentadien liefert.

Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Elementaranalysen.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE gilt für die gewährte Unterstützung unser aufrichtiger Dank.

1.
  - a) D.R.A. Wharton, E.D. Black, C. Merritt, M.L. Wharton, M. Bazinet u. J.T. Walsh, *Science* 137, 1062 (1962)
  - b) M. Jacobson, M. Beraza u. R.T. Yamamoto, *Science* 139, 48 (1963)
  - c) D.R.A. Wharton, E.D. Black u. C. Merritt, *Science* 142, 1257 (1963)
  - d) A.C. Day u. M.C. Whiting, *Proc. chem. Soc.* 1964, 368
  - e) M. Jacobson u. M. Beraza, *Science* 147, 748 (1965)
  - f) M. Matsui u. C.-E. Liaw, *Agr. Biol. Chem.* 29, 655 (1965)
  - g) J. Meinwald, J.W. Wheeler, A.A. Nimetz u. J.S. Liu, *J. org. Chem.* 30, 1038 (1965)
  - h) J.R. Chapman, *Tetrahedron Letters* 1, 133 (1966)
  - i) B. Singh, *J. org. Chem.* 31, 181 (1966)
  - k) A.C. Day u. M.C. Whiting, *J. chem. Soc. (London)* 1966, 1464
2. G. Maier, *Tetrahedron Letters* 40, 3603 (1965)