

ZUR KENNTNIS DES CHINOIDEN ZUSTANDES, VIII ¹

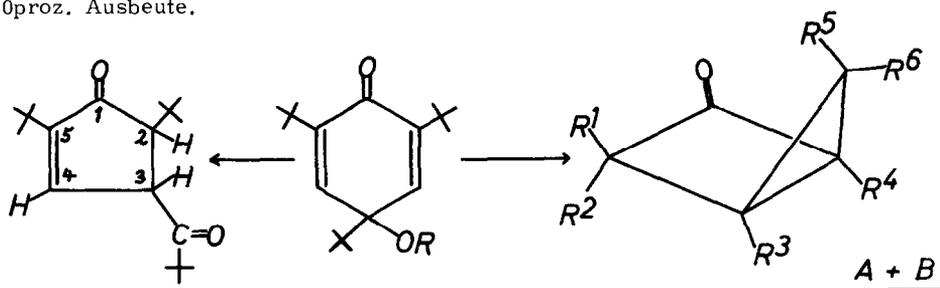
BICYCLO[2.1.0]PENTANONE DURCH PHOTOLYSE VON CYCLOHEXADIENONEN

Anton Ricker und Norbert Zeller

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 4 September 1967)

Bei der Photolyse von I (254 m μ) erhalten wir neben anderen Verbindungen 4 - 5% III ¹, das durch Bestrahlung von II in besserer Ausbeute entstehen sollte ². Belichtet man daher 0.15 m Lösungen von II in wäßrigem Äther 8 Stdn. unter Stickstoff mit einer 6 W-Hg-Niederdrucklampe, dann gewinnt man nach Abziehen des Äthers und Umkristallisation des Rückstandes aus Methanol zwei Substanzen vom Schmp. 145 - 147° (A) und 101 - 102.5° (B) in 10 - 20proz. Ausbeute.



III

I R = CH₃

II R = H

IV: R¹-R⁶=H

V: R²=R³=R⁶=H, R¹=R⁴=C(CH₃)₃,
R⁵=COC(CH₃)₃

VI: R¹=R³=R⁵=H, R²=R⁴=C(CH₃)₃,
R⁶=COC(CH₃)₃

VII: R¹=R⁵=R⁶=H, R²=R⁴=C(CH₃)₃,
R³=COC(CH₃)₃

A + B

A ist laut Analyse (Ber. C 77.64, H 10.86; Gef. C 77.74, H 10.60) und Massenspektrum ($M^+ = 278$) zu II bzw. III isomer. Eine Carbonylbande im IR-Spektrum (KBr) bei 1698 cm^{-1} entspricht der Pivaloylbande von III. Eine zusätzliche, kürzerwellige Bande bei 1764 cm^{-1} kann dagegen nicht von einer Cyclopentenonstruktur III (1704 cm^{-1}) herrühren, während sie für ein Cyclobutanonsystem³ charakteristisch ist.

Im NMR-Spektrum (C_6D_6) beobachtet man außer den Signalen für die tert.-Butylprotonen ($\tau = 8.94, 9.04, 9.07$) nur Linien im aliphatischen Bereich. Da im IR-Spektrum zudem keine Bande im CC-Doppelbindungsgebiet erscheint, muß A also einen gesättigten Vierring enthalten. Insgesamt sind aber im NMR-Spektrum nur 3 aliphatische Protonen nachweisbar; daher kann der Vierring nur unter Ausbildung eines bicyclischen Systems zustande gekommen sein. Da außerdem der Pivaloylrest vorhanden ist, verbleibt für den zweiten Ring außer den Verknüpfungsstellen nur noch ein Kohlenstoffatom; A muß also die Struktur eines Bicyclo[2.1.0]pentanon besitzen. Dementsprechend zeigt das IR-Spektrum Banden bei 3100, 1023 und 1034 cm^{-1} , wie sie für Cyclopropanringprotonen, z.B. in der auf anderem Wege hergestellten Verbindung IV, charakteristisch sind⁴. Schließlich stimmt auch das UV-Spektrum (CH_3OH : $\lambda_{\max} = 218$, $\log \epsilon = 3.39$; $\lambda_{\max} = 287$, $\log \epsilon = 2.17$) mit dem angegebenen Grundskelett überein.

Schwieriger ist es, die Stellung der Substituenten $R^1 - R^6$ in den beiden Ringen zu bestimmen, da es hierfür insgesamt 60 Möglichkeiten gibt. Aus den NMR-Kopplungen der 3 aliphatischen Protonen H_A ($\tau = 7.23$), H_B ($\tau = 7.36$) und H_C ($\tau = 7.59$), nämlich $J_{AB} = 1.2$ Hz, $J_{BC} = 6.8$ Hz und $J_{AC} = 3.2$ Hz, schließen wir auf die Anordnung V. Die Kopplung J_{BC} wäre dann den beiden cis-ständigen Cyclopropanprotonen⁵, die Kopplung J_{AC} den cis-ständigen Cyclobutanprotonen und $J_{AB} = 1.2$ Hz der M-long-range-Kopplung der Protonen R^2 und $R^6 = H$ zuzuordnen. Formal läßt sich V durch Verknüpfung der C-Atome 2 und 4 in III unter H-Wanderung aufbauen.

Die Verbindung B besitzt nach ihren analytischen und spektroskopischen Daten dasselbe Grundgerüst wie A. Nach dem NMR-Spektrum ist sie identisch mit einer Substanz desselben Schmelzpunktes, die Matsuzawa et al.⁶ kürzlich bei der Behandlung von 3,3-Dibromisobuta-

nol/Wasser erhielten. Die genannten Autoren ordnen B die Struktur VI zu. Da im NMR-Spektrum von B (C_6D_6) neben den Banden für die 3 tert.-Butylgruppen wieder die Signale dreier aliphatischer Protonen H_A ($\tau = 7.11$), H_B ($\tau = 7.43$) und H_C ($\tau = 7.76$) auftreten, von denen jedoch nur H_A und H_B mit $J = 7.0$ Hz koppeln, ist unseres Erachtens eine Struktur VII mit einer geminalen Kopplung zwischen R^5 und $R^6 = H$ gleich wahrscheinlich. VII könnte aus III durch Verknüpfung der C-Atome 3 und 5 entstanden sein.

Durch Belichtung von II in D_2O -haltigem Äther läßt sich zeigen, daß H_C bei der Reaktion teilweise durch D ersetzt wird.

Um die Aufklärung der Struktur von B, des Reaktionsmechanismus und der Anwendungsbreite der Reaktion sind wir weiter bemüht.

Literatur:

- (1) VII. Mitt.: A. Rieker und N. Zeller, Z. Naturforsch., im Druck.
- (2) Vgl. hierzu E. R. Altwicker und C. D. Cook, J. org. Chemistry 29, 3087 (1964).
- (3) W. Otting, Spektrale Zuordnungstafel der Infrarot-Absorptionsbanden, Springer-Verlag, Berlin.
- (4) M. Hanack, Privatmitteilung.
- (5) H. Kessler, Dissertation, Tübingen 1966.
- (6) T. Matsuura und K. Ogura, J. Amer. chem. Soc. 89, 3850 (1967).
- (7) Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie Herrn Professor Dr. Eugen Müller sind wir zu besonderem Dank verpflichtet.