

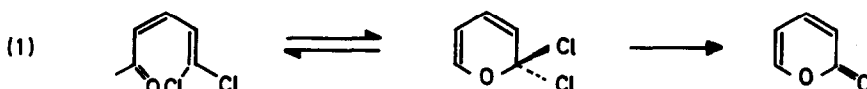
5.6-CYCLOALKENO- $\alpha$ -PYRONE - SYNTHESE UND DIELS-ALDER-REAKTIONEN MIT ALKINEN  
 ZU CYCLOALKENO- UND BIS-CYCLOALKENO [1.2,3.4] BENZOLEN

Gottfried Märkl und Rainer Fuchs

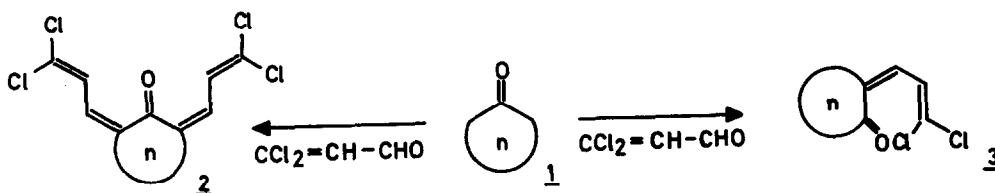
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 26 September 1972; received in UK for publication 10 October 1972)

Über die Synthese von 5.6-Cycloalkeno- $\alpha$ -pyronen 4 liegen nur wenige Untersuchungen vor [1]. Wir berichten über einen einfachen Zugang zu dieser Verbindungsklasse nach dem Prinzip der hydrolysierenden 5.5-Dichlor-penta-2.4-dien-1-on-Cyclisierung (Schema 1) [2,3]:



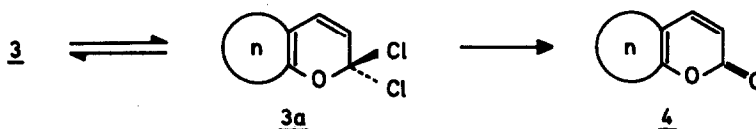
Während die Protonen-katalysierte Kondensation von  $\beta$ , $\beta$ -Dichloracrolein [4] mit den Cyclanonon 1 ( $n=5,6$ ) zu den  $\alpha,\alpha'$ -Biskondensationsprodukten 2 führt [5], gelingt es für  $n=6,7$  in verd. wssrg. Alkalien die Reaktion auf der Stufe der Monokondensationsprodukte 3 anzuhalten. Die Kondensation mit den Pitzer-gespannten mittleren Ringketonen ( $n=8,12$ ) muß in konz.  $H_2SO_4$  erfolgen und bleibt auch unter diesen Bedingungen bei 3,  $n=8,12$  stehen:



<u>3</u> n	* Fp [°C]	Ausb. [%]	IR-Spektrum (KBr)		<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> ) $\tau$ ;
			$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C=C}$ (cm <sup>-1</sup> )	
6	90 - 91°	70	1660	1575 1550	3.15 $\tau$ (m), 2 H; 7.65 $\tau$ (m), 4 H; 8.15 $\tau$ (m), 4 H;
7	70 - 71°	35	1660	1580 1550	
8	88°	60	1660	1590 1560	
12	85 - 85.5°	50	1655	1600 1550	3.1 $\tau$ (m), 2 H; 7.4 $\tau$ (m), 4 H; 8.75 $\tau$ (m), 16 H;

\* die Stereochemie ist nicht bewiesen

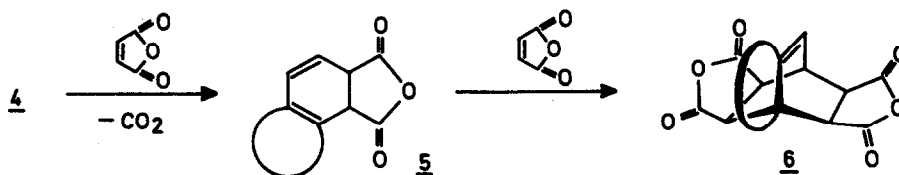
Die hydrolysierende Cyclisierung dieser Dienone 3 über die valenzisomeren  $\alpha$ -Pyrane zu den  $\alpha$ -Pyronen 4 gelingt in siedendem Eisessig in Gegenwart kat. Mengen konz. Salzsäure [2.3], die deutlich herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der mittleren Ringe 3,  $n = 8, 12$  erfordert indes Reaktionszeiten von 50-60 Stunden:



<u>4</u>	Fp [°C]	Ausb. [%]	IR-Spektrum $\nu_{C=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	UV-Spektrum $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) *	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) $\tau$ ;
	65°	59	1700	310 (7000) 222 (2900)	$\text{H}_a, \text{H}_b$ 3.3 $\tau$ (2H), $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ 9.5 Hz; $\alpha\text{-CH}_2$ 7.2-7.7 $\tau$ (m), 4H; $\text{-CH}_2$ 7.8-8.7 $\tau$ (m), 4H;
	42°	44	1720	310 (7400) 221 (3000)	$\text{H}_a, \text{H}_b$ 3.3 $\tau$ (2H) $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ 9.5 Hz;
	66°	62	1700	312 (8200) 223 (3700)	$\alpha\text{-CH}_2$ 7.17-7.65 $\tau$ (m), 4H; $\text{-CH}_2$ 7.9-8.7 $\tau$ (m), 8H;
	54°	31	1700	307 (7300) 217 (5500)	$\text{H}_a, \text{H}_b$ 3.45 $\tau$ (2H), $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ 9.0 Hz; $\alpha\text{-CH}_2$ 7.2-7.8 $\tau$ (m), 4 H; $\text{-CH}_2$ 8.0-9.0 $\tau$ (m), 16H;

\* Äthanol;

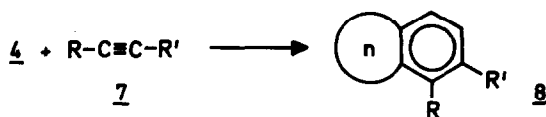
Auch die bicyclischen  $\alpha$ -Pyrone 4 zeigen die von den einfachen  $\alpha$ -Pyronen bekannte *Dienreaktivität* [6] mit einer bei zunehmender Ringgröße allerdings abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Umsetzung mit Maleinsäurehydrid verlieren die primären Diels-Alder-Addukte spontan  $\text{CO}_2$ , die Cyclohexadiene 5 reagieren erneut zu den Pentacyclen 6:



Die außerordentliche glatte Bildung dieser hochschmelzenden Addukte eignet sich als Nachweisreaktion für  $\alpha$ -Pyrone 4:

6,  $n = 6$ , Fp 306°C, Ausb. 50 %;  $n = 7$ , Fp 287°C, Ausb. 49 %;  $n = 8$ , Fp 262°C, Ausb. 48 %;  
 $n = 12$ , Fp 288°C, Ausb. 25 %;

Beim Einsatz von Alkinen 7 als Dienophilen ist die mit der Decarboxylierung eintretende Aromatisierung zu den Cycloalkeno-benzolen 8 Endstufe der Reaktion:



Acetylendicarbonsaureester 7, R = -COOCH<sub>3</sub> reagieren glatt zu den 3.4-Cycloalkenophthalsäureestern 8, R = R' = COOCH<sub>3</sub>;

8, n = 6, R = R' = COOH, Fp 180°C, Ausb. 85 %, νCO 1725, 1670 cm<sup>-1</sup>

8, n = 8, R = R' = COOH, Fp 144-146, Ausb. 95 %, νCO 1715, 1680 cm<sup>-1</sup>;

Die Umsetzungen mit Alkinen, die sterische anspruchsvolle Substituenten tragen, bieten interessante Aspekte. 1-Trimethylsilyl-1-buten-3-on (7) und t-Butyl-propionsäuremethylester [Synthese durch Thermolyse von Triphenylphosphin-pivaloyl-carbomethoxy-methylen [8], <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: -COOCH<sub>3</sub> 6,4τ (s), 3H; t-Butyl 8.75τ (s), 9H] reagieren zu den normalen Diels-Alder-Addukten, z.B. 8c und 8d, in denen die sperrigen Substituenten (t-Butyl, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) die 4-Stellung besetzen:

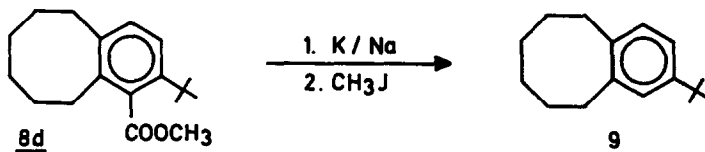
8c, n = 8, R = -COOCH<sub>3</sub>, R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Ausb. 85 %; Fp 82-84°C; νCO 1700 cm<sup>-1</sup>;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Ha/Hb 2.50τ (2H), <sup>3</sup>J<sub>Ha/Hb</sub> 7 Hz; α-CH<sub>2</sub>- 6.8-7.2τ (m), 4H; -CH<sub>2</sub>- 7.8-8.6τ (m), 8H; -COOCH<sub>3</sub> 7.20τ (s), 3H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9.50τ (s), 9H;

8d, n = 8, R = COOCH<sub>3</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Ausb. 56 %, Kp<sub>0.3</sub> 153°C; νCO 1730 cm<sup>-1</sup>;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Ha/Hb 2.95τ (2H), <sup>3</sup>J<sub>Ha/Hb</sub> 8.5 Hz; -COOCH<sub>3</sub> 6.23τ (s), 3H; α-CH<sub>2</sub>- 7.2-7.6τ (m), 4H; -CH<sub>2</sub>- 8.2-9.0τ (m), 8H; t-Butyl 8.70τ (s), 9H;

Der Methylester 8d ist nicht verseifbar, bei der Umsetzung mit K/Na in Monoglyme geht in def. Reaktion die Carbomethoxygruppe verloren, nach Zugabe von Methyljodid isolieren wir in 50-60-proz. Ausb. die 4-tert. Butyl-1.2-cycloalkeno-benzole 9

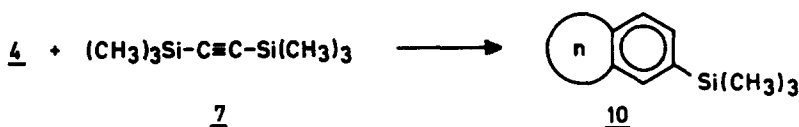


9, Ausb. 51 %; Kp 164-168°C; UV-Spektrum (Athanol): λ<sub>max</sub> 277 nm (ε 440); 268 nm (ε 365);

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Aryl-H; 2.7-3.1τ (m), 3H; α-CH<sub>2</sub> 7.1-7.4τ (m), 4H; -CH<sub>2</sub>- 8.1-8.8τ (m), 8H; tert. Butyl 8.75τ (s), 9H;

Während Di-tert. butyl-acetylen mit 4 auch unter energiereichen Bedingungen nicht zu def. Produkten reagiert, bilden sich mit dem Bis-trimethylsilyl-acetylen 7, R = R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [9] subst. Benzo-

cycloalkene 10, R = H, R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Der für den Verlust einer Trimethylsilylgruppe wirksame Mechanismus ist noch ungeklärt.



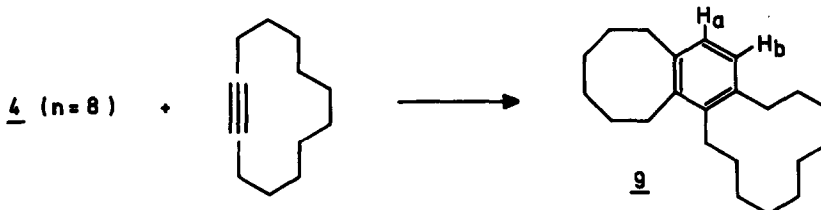
10a, n = 6, Ausb. 15 %; Kp<sub>0.3</sub> 130°C;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Aryl-H 2.8-3.3τ (m), 3H; α-CH<sub>2</sub> 7.1-7.6τ (m), 4H; -CH<sub>2</sub> 8.1-8.5τ (m), 4H;  
SiMe<sub>3</sub> 9.83τ (s), 9H;

10b, n = 8, Ausb. 24 %; Kp<sub>0.1</sub> 110°C;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Aryl-H 2.8-3.3τ (m), 3H; α-CH<sub>2</sub> 7.1-7.6τ (m), 4H; -CH<sub>2</sub> 8.2-8.9τ (m), 8H;  
Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9.83τ (s), 9H;

Die Diensynthese mit Cycloalkinen eröffnet einen allgemeinen Zugang zu den Bis-cycloalkenobenzolen. Cyclododecin [10] reagiert bei 290°C z.B. mit dem Cycloocteno- $\alpha$ -pyron 4, n = 8 in 55-proz. Ausb. zum Cycloocteno-[1.2]-Cyclododeceno-[3.4]-benzol 9, Fp 90°C:



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> 2.95τ (2H), J<sub>H<sub>a</sub>/H<sub>b</sub></sub> 4 Hz; α-CH<sub>2</sub> 6.8-7.5τ (m), 8H; -CH<sub>2</sub>-7.9-9.0τ (m), 24H;

UV-Spektrum (Äthanol): λ<sub>max</sub> 278 nm (ε 220); 275 nm, Sch (225); 269 nm (280); 260 nm, Sch (240).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A.S. Dreiding u. A.J. Tomaszewski, J. Am. chem. Soc. 76, 6388 (1954);
- [2] M. Julia und J. Bullot, Bull. Soc. chim. France 1960, 23;
- [3] A. Roedig und S. Schödel, Chem. Ber. 91, 330 (1958);
- [4] E. Levas und M. Levas, C.R. hebd. séances Acad. Sci. 232, 521 (1951);
- [5] A. Roedig, R. Manger und S. Schödel, Chem. Ber. 93, 2294 (1960); siehe auch [3];
- [6] O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 490, 257 (1931); K. Alder und H.F. Rickert, Ber. dsch. chem. Ges. 70, 1354 (1937);
- [7] L. Birkhofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. 96, 3280 (1963);
- [8] G. Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961);
- [9] K. Frisch und R.B. Young, J. Am. chem. Soc. 74, 4853 (1952); C.I. Iotsitch, Bull. Soc. chim. 30, 209 (1903); Ch.S. Kreihanzel und M. Loebe, J. Organomet. Chem. 10, 427 (1967);
- [10] W. Ziegenbein und W.M. Schneider, Chem. Ber. 98, 824 (1965);