

ZUR PHOTODIMERISIERUNG VON 2-HYDROXY-3-METHYL-CYCLOPENTENON

G. Mark, F. Mark, P. Margaretha und O.E. Polansky

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,

Mülheim a.d. Ruhr, BRD

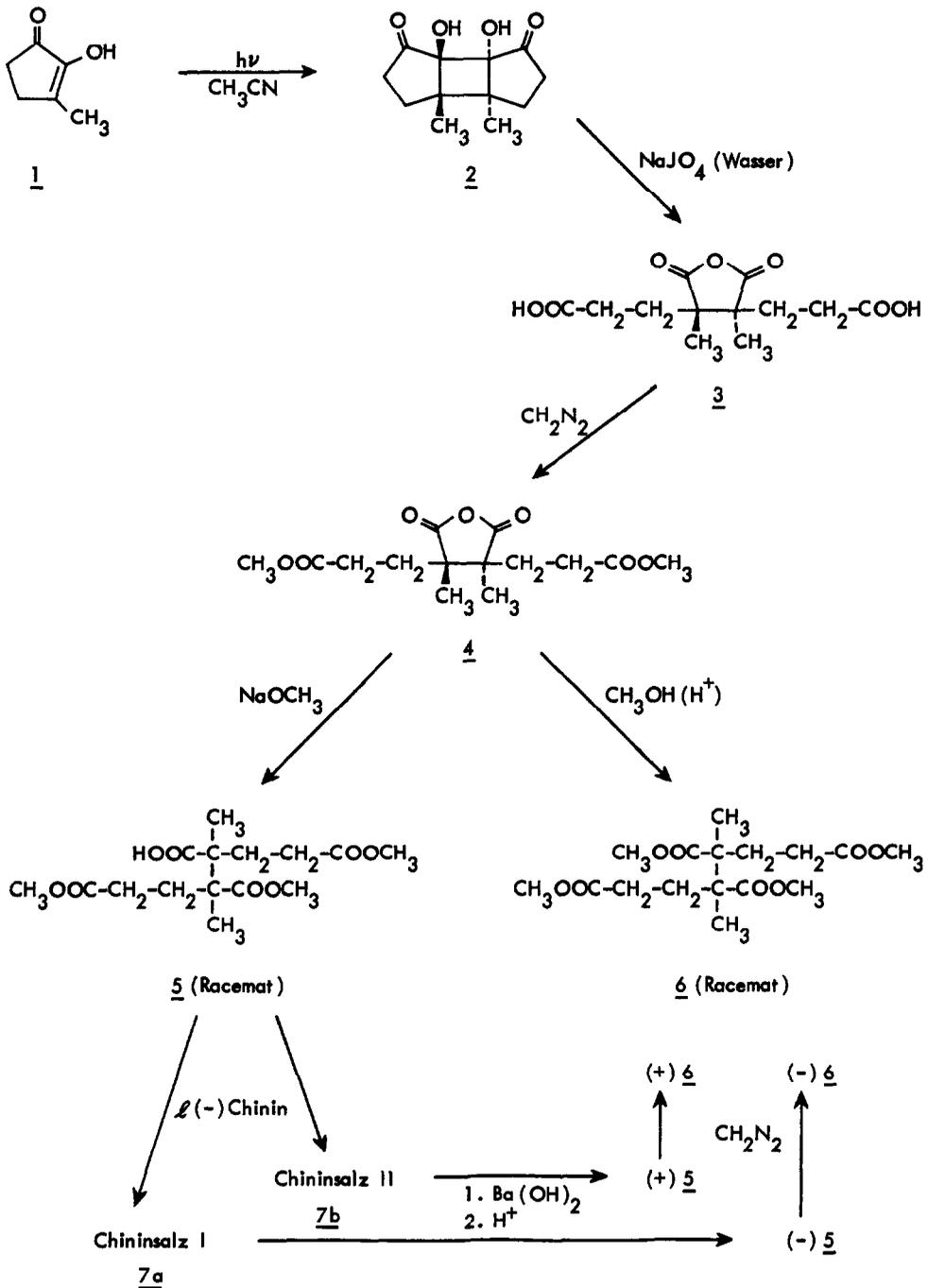
(Received in Germany 25 October 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Photodimerisierung von 2-Cyclopentenonen^{1,2} untersuchten wir das photochemische Verhalten von 2-Hydroxy-3-methyl-cyclopentenon (1).

Beim Belichten einer 1molaren Lösung von 1 in CH₃CN bei Raumtemperatur (Solidex-Glasapparatur, Lampe: Philips HPK 125W) erhält man ein einziges Photoprodukt, nämlich das Kopf-Kopf-anti-Cyclobutandimere 2. Struktur und Konfiguration von 2 wurden durch Abbaureaktionen und durch den Beweis der Spaltbarkeit des Abbauproduktes 6 in optische Antipoden sichergestellt; die einzelnen Schritte sind im Formelschema zusammengestellt.

Da sich bei der Oxidation von 2 das cyclische Anhydrid 3 bildet, ist die Kopf-Kopf-Struktur des Dimeren 2 bewiesen. Aus der Äquivalenz der Methylsignale von 2 im 100 MHz-NMR-Spektrum in allen untersuchten Lösungsmitteln (Acetonitril, Aceton, Methanol, Chloroform) folgt, daß die Fünfringe beide in cis-Stellung an den Cyclobutanring gebunden sind; eine doppelt-trans-Verknüpfung ist wegen der in einer solchen Verbindung zu erwartenden Ringspannung unwahrscheinlich. Die anti-Anordnung der Fünfringe konnte dadurch bewiesen werden, daß nach Spaltung des Racemats 5 die Antipoden von 6 erhalten werden. Die einzelnen Reaktionsschritte des Abbaues von 2 nach 6 verlaufen alle unter Erhaltung der Konfiguration an den methylsubstituierten C-Atomen. Ein syn-Dimeres müßte die meso-Form des Esters 6 liefern, während das anti-Dimere ein racemisches Gemisch ergeben sollte. Die über ihre Chininsalze getrennten optischen Antipoden (+)5 bzw. (-)5 der Monocarbonsäure 5 lassen sich mit Diazomethan jeweils zu einem optisch aktiven Tetracarbonsäureester

Formelschema



(+)6 bzw. (-)6 verestern. Somit ist die anti-Konfiguration am Cyclobutanring in 2 bewiesen.

1 ist unseres Wissens das erste, in 2- oder 3-Stellung hydroxy-substituierte cyclische α - β -ungesättigte Keton, das ein stabiles Cyclobutan-Dimeres gibt; die bisher in der Literatur beschriebenen Photodimeren³ und Photoaddukte⁴ von Hydroxy-alkenonen lagern sich spontan durch Retroaldolkondensation zu Diketonen um. Über weitere Photoreaktionen von 1 in verdünnten Lösungen sowie über photochemische und säurekatalysierte Umlagerungen von 2 werden wir in Kürze ausführlich berichten.

Experimenteller Teil:

Die physikalischen Daten der Verbindungen 2 - 6 sind in der Tabelle zusammengefaßt; die durch Elementaranalyse gefundenen C-H-Werte stimmen mit den berechneten gut überein.

1 wurde von Research Organic/Inorganic Chemical Corp. bezogen und nach Umkristallisation aus n-Hexan eingesetzt; CH_3CN wurde nach Vorschrift⁵ gereinigt.

Darstellung der Verbindungen 2 - 6: Nach einer Belichtungsdauer von 50 Stdn. wird das Solvens entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, das darin unlösliche 2 abfiltriert und aus CCl_4 umkristallisiert. 3 wird durch Oxidation von 2 in wässrigem NaJO_4 ⁶ erhalten und mit CH_2N_2 zu 4 umgesetzt; 5 wird aus 4 und der äquimolaren Menge NaOCH_3 ⁷ gebildet. 6 läßt sich sowohl aus 4 durch säure-katalysierte Veresterung als auch aus 5 durch Umsetzung mit CH_2N_2 erhalten.

Aufspaltung des Racemats 5: Äquimolare Mengen von 5 und 1(-)Chinin in $\text{Et}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ werden 48 Stdn. stehengelassen. Nach Entfernen des Solvens lassen sich 7a ($[\alpha]_{578\text{nm}}^{20^\circ\text{C}} = -99,2$ ($c = 2,45$ g/100 ml, CHCl_3); Schmp. 111-113°C) und 7b ($[\alpha]_{578\text{nm}}^{20^\circ\text{C}} = -68,1$ ($c = 3,08$ g/100 ml, CHCl_3); Schmp. 124-127°C) aus dem Rückstand durch fraktionierte Kristallisation aus Äther gewinnen. Die Rückspaltung der Chininsalze in optisch aktive Säure und Chinin erfolgt mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ⁸.

Die spezifischen Drehungen $[\alpha]_{578\text{nm}}^{20^\circ\text{C}}$ ($c = 1,1 \text{ g}/100 \text{ ml, CHCl}_3$) betragen für
 (+)2 : +28,4; (-)2 : -34,4; (+)6 : +32,8; (-)6 : -38,1.

Tab.

Schmp. ($^\circ\text{C}$)	IR (cm^{-1})	NMR (δ in ppm)
<u>2</u> 194-197	3565; 3510; 3380; 1755 (CCl_4)	1,0 (s, 6H); 1,5-2,1 (m, 8H); 3,5 (s, 2H) (CDCl_3)
<u>3</u> 241-248	3400; 1855; 1785; 1720 (KBr)	1,3 (s, 6H); 1,7-2,6 (m, 8H) ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$)
<u>4</u> 85-87	1845; 1780; 1740 (KBr)	1,3 (s, 6H); 1,6-2,7 (m, 8H); 3,7 (s, 6H) (CDCl_3)
<u>5</u> 90-101	3400; 1740; 1700 (KBr)	1,18 (s, 3H); 1,23 (s, 3H); 1,8-2,6 (m, 8H); 3,7 (s, 9H); 10,2 (s, 1H) (CDCl_3)
<u>6</u> 65-66	1740 (KBr)	1,2 (s, 6H); 1,9-2,5 (m, 8H); 3,7 (s, 12H) (CDCl_3)

Literatur

- 1.) G. Mark, F. Mark u. O.E. Polansky, Ann. Chem. 719, 151 (1968)
- 2.) G. Mark, H. Matthäus, F. Mark, J. Leitich, D. Henneberg, G. Schomburg, I.v. Wilucki u. O.E. Polansky, Mh. Chem. 102, 37 (1971)
- 3.) G. Kornis u. P. deMayo, Can. J. Chem. 42, 2822 (1964)
- 4.) P.G. Bauslaugh, Synthesis 2, 287 (1970)
- 5.) J.F. O'Donell, J.T. Ayres u. C.K. Mann, Anal. Chem. 37, 1161 (1965)
- 6.) E.L. Jackson, Org. Reactions 2, 341 (1944)
- 7.) J. Heer u. K. Miescher, Helv. Chim. Acta 31, 229 (1948)
- 8.) R. Kuhn u. T. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 971 (1940)