

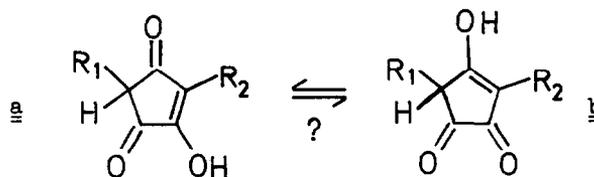
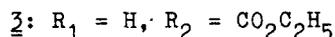
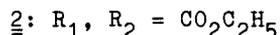
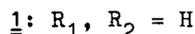
ZUR DARSTELLUNG, CHEMIE UND KONSTITUTION DES 1,2,4-CYCLOPENTANTRIONS

Cornel Samarian und Hans-Werner Wanzlick

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 1 March 1974; received in UK for publication 8 May 1974)

1,2,4-Cyclopentantrion („Trion“, aufgrund des NMR-Spektrums⁴⁾ in der vinylo- gen Säureform 1a oder 1b vorliegend) konnten wir besser zugänglich machen ; hierdurch wird die Erforschung dieser bisher wenig untersuchten Verbindung¹⁻⁴⁾ erleichtert. Bei der bislang besten Darstellungsmethode von 1, in der man von der Zitronensäure ausging und der „Trion-dicarbonsäureester“ 2 die unmittel- bare Vorstufe war⁴⁾, betrug die Gesamtausbeute nur 12,7% d. Th. Das von uns ausgearbeitete Darstellungsverfahren des Trions hat den „Trion-monocarbonsäu- reester“ 3¹³⁾, 4) als Vorstufe.



Durch Verseifung und Decarboxylierung dieses Esters mittels Ameisensäure kann ein Rohprodukt 1 in über 90%-iger Ausbeute erhalten werden. Zur Reinigung wird es in das „Acetat“ 4 überführt, dessen Spaltung mit Ameisensäure quantitativ farbloses, analysenreines Trion 1 ergibt. Auf diese Weise haben wir pro Ansatz bis zu 70 g 3 umgesetzt. Vorteilhaft ist auch die präparativ einfachere Dar- stellung (die Ameisensäure läßt sich nach der Reaktion leicht entfernen, eine Sublimationsapparatur wird nicht benötigt). Ferner bedingt dieser schonende Weg eine gute Gesamtausbeute (40% d. Th. – ausgehend vom Acetessigsäureäthyl- ester, über den 3-Äthoxy-crotonsäureäthylester¹⁴⁾ –).

Das vinyloge Säureanhydrid 4 (Fp. 69-70°C, Ausb. 90%) erhielten wir bei der Behandlung von 1 mit Acetanhydrid ; IR⁵⁾(CHCl₃): 1795, 1765, 1720, 1595 cm⁻¹; NMR⁶⁾(CDCl₃): 7,25 (s; 1H), 2,96 (s; 2H), 2,38 (s; 3H). Würde dies acetylierte

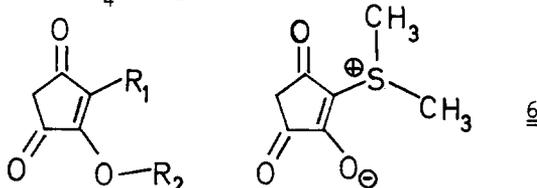
Produkt sich von 1b ableiten, so wäre eine - hier nicht gefundene - allylische Spin-Spin-Kopplung zwischen der Methylengruppe und dem olefinischen Proton⁷⁾ zu erwarten. Die gefundenen NMR- und IR-Daten stimmen mit den entsprechenden der Verbindung 5 (vermessen in CCl_4)⁸⁾ gut überein.

4: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Acetyl}$

5: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{Acetyl}$

7: $R_1 = \text{SCH}_3$, $R_2 = \text{H}$

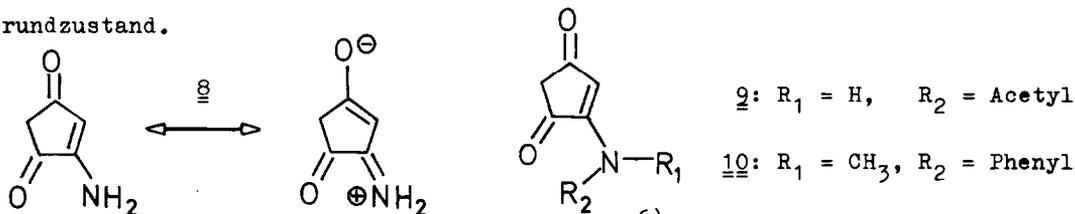
14: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$



Die Umsetzung von 4 mit Dimethylsulfoxid lieferte die Substanz 6 (farblose Kristalle, Z. 168-70°C, Ausb. 63%); IR⁵⁾(KBr): 1750, 1740, 1680, 1630, 1610 cm^{-1} ; NMR⁶⁾(DMSO- d_6): 3,04 (s; 6H), 2,85 (s; 2H). Das Löslichkeitsverhalten von 6 - in Aceton schwer- in Wasser leichtlöslich - zeigt den Betaincharakter dieser Substanz deutlich auf.

Aus 6 konnte durch Einwirken wäßriger Salzsäure die Verbindung 7 (Fp. u. Z. 152°C, Ausb. 16,5%) dargestellt werden. Entsprechend SCHANK⁹⁾ fassen wir diese als S-methyliertes Thio-aci-reduktion auf. IR⁵⁾(KBr): 3160 (breit), 1730, 1720, 1675, 1610 cm^{-1} ; NMR⁶⁾(Aceton- d_6): 2,96 (s; 2H), 2,66 (s; 3H), (+ 1 acides H).

Die folgenden vinylogenen Carbonsäureamide (Enaminone) 8 und 10 wurden aus 1 durch Reaktion mit den Aminen (als Salz bzw. als solches eingesetzt) Ammoniak und N-Methylanilin erhalten. 8 (Dunkelfärbung ab ca. 150°C, Z.¹⁰⁾, Ausb. 65%); IR⁵⁾(KBr): 3350 und 3170¹¹⁾, 1770, 1755, 1680, 1625, 1590, 1570 cm^{-1} . NMR⁶⁾(DMSO- d_6): 7,18 (breit; 1H), 5,77 (t, $J = 1$ Hz; 1H), 2,80 (d, $J = 1$ Hz; 2H). Die vermutete allylische Kopplung konnte durch Spin-Entkopplung bestätigt werden. Das NMR-Spektrum spricht für eine hohe Beteiligung der Betaingrenzform am Grundzustand.

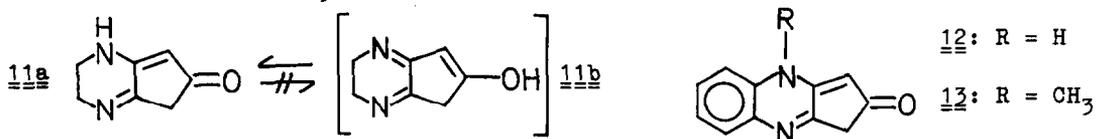


Die Struktur von 8 wird durch das NMR-Spektrum⁶⁾ seines N-Acetylderivates 9

[(DMSO- d_6 ; 10,50 (breit; 1H), 7,20 (s; 1H), 2,96 (s; 2H), 2,20 (s; 3H)] gestützt, in dem keine allylische Kopplung des olefinischen Protons mehr vorhanden ist, wie sie für das aus der Form 1b herzuleitende Isomere zu erwarten wäre.

10 (Fp. 80-1°C, Ausb. 89%); IR⁵⁾(KBr) : 1730, 1680, 1615, 1595, 1495 cm⁻¹ ; NMR⁶⁾(DMSO-d₆) : 6,02 (s; 1H), 7,35 (m; 5H), 3,41 (s; 3H), 2,95 (s; 2H).

Aus der Umsetzung von 1 mit 1,2-Diaminoäthan gelang uns die Isolierung einer farblosen Substanz (Fp. u. Z. 162°C, Ausb. 44%) der Zusammensetzung C₇H₈N₂O. IR⁵⁾(CHCl₃): 3420, 3290 (breit), 2980, 1695, 1665, 1610 cm⁻¹. Der scharfe Peak bei 3420 cm⁻¹ steht für die freie N-H-Streckschwingung des Enaminons, die Bande einer nichtassoziierten Hydroxylgruppe bei ca. 3600 cm⁻¹ fehlt dagegen¹²⁾. Das NMR⁶⁾(CDCl₃)-Spektrum ist aufschlußreich : 5,82 (breit; 1H, >NH), 4,39 (s; 1H, =CH-), 2,90 (t breit, J= 6 Hz; 2H, -CH₂-N=), 2,35 (td, J= 6 Hz, J'= 2 Hz; 2H, -CH₂-N-), 1,99 (t, J= 1,3 Hz; 2H, -CH₂-CO-). Durch Spin-Entkoppelung konnte gezeigt werden, daß die >NH-Gruppe mit der nachbarständigen -CH₂-Gruppe und die Fünfringmethylengruppe homoallylisch mit der -CH₂-N=C-Gruppe koppeln. Aus diesen spektralen Befunden ist zu schliessen, daß diese Verbindung zumindest in CHCl₃ als 11a und nicht in der „Enolimin“-Form 11b vorliegt.



Die Reaktion von 1 mit o-Phenylendiamin führte zu einer gelben Substanz (Dunkelfärbung ab ca. 210°C, Z.¹⁰⁾, Ausb. 91,5%) der Zusammensetzung C₁₁H₈N₂O.

IR⁵⁾(KBr) : ca. 3170-2770, 1635, 1610, 1595, 1555, 1480, 1450 cm⁻¹.

NMR (DMSO-d₆, 80°C, TMS-extern): 7,12-7,73 (m; 4H), 5,38 (s; 1H), 3,11 (s; 2H) (+ 1 acides H). UV (Äthanol-Uvasol) : 391 (ε = 15500), 375 (14500),

311 (14500), 293 (19800), 221 nm (27400). Um die Struktur dieser Verbindung

aufklären zu können, wurde aus 1 mittels N-Methyl-o-Phenylendiamin das vinyloge Chinoxalon (Enaminonstruktur „fixiert“) 13 (Fp. u. Z. 240-2°C, Ausb. 82%)

dargestellt. IR⁵⁾(KBr) : 1650, 1585, 1550, 1490, 1475 cm⁻¹. UV (Äthanol-Uvasol): 388 (ε = 15200), 373 (14100), 310 (11900), 291 (18500), 221 nm (29500).

Aus dem Vergleich der UV-Spektren des o-Phenylendiaminderivates und von 13 folgt, daß ersteres in der Enaminonform 12 vorliegt.

Dem aus 1 und Diazomethan erhaltenen Produkt wurde die Struktur 14 zugeschrieben³⁾. Wir erhielten diese Verbindung durch protonenkatalysierte Umsetzung von 1 mit Methanol in 80%-iger Ausbeute. Die gute Übereinstimmung der λ_{max}-

Werte des Trions und seines O-methylierten Derivates im UV-Spektrum [CHCl_3 ; 259 nm ($\epsilon = 11800$) bzw. 259 nm ($\epsilon = 12500$)] spricht dafür, daß 1 in verdünnter Chloroformlösung bevorzugt in nur einer der tautomeren Formen vorliegt.

Es ist anzunehmen, daß analog zu den enolisierbaren 1,2-Cyclopentandionen, in denen eine der Ketogruppen vollständig enolisiert vorliegt¹⁵⁾, auch im Falle des Trions die entsprechende tautomere Form 1a bevorzugt ist. Dafür sprechen auch die aus den angegebenen spektralen Daten ablesbaren Strukturen der beschriebenen Umsetzungsprodukte von 1. Bis zur eindeutigen Klärung der Tautomeriefrage (etwa durch Röntgenstrukturanalyse) scheint uns die Beibehaltung der Bezeichnung 1,2,4-Cyclopentantrion für 1 dennoch die beste Lösung zu sein.

Über reaktionsmechanistische Betrachtungen sowie weitergehende Angaben zur Darstellung der beschriebenen Verbindungen, deren Zusammensetzungen durch Elementaranalysen und Molpeaks in den MS-Spektren gesichert sind, wird noch berichtet werden.

Literatur und Fußnoten :

- 1) C. W. WALLER et al., J. Amer. Chem. Soc. 74, 4978 (1952)
- 2) G. HESSE, H. MOELL, Naturwiss. 40, 411 (1953)
- 3) C. F. SHELEY, H. SHECHTER, J. Org. Chem. 35, 2367 (1970)
- 4) J. S. CHICKOS, J. Org. Chem. 38, 1231 (1973)
- 5) Aus dem IR-Spektrum werden nur die intensivsten Absorptionsbanden im Bereich $3800-1400 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.
- 6) Das NMR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur und mit TMS als internem Standard aufgenommen ; angegeben sind δ -Werte.
- 7) Kopplung, wie sie das dem olefinischen Proton zugehörige Triplett im NMR-Spektrum des „Enolacetats von 1,3-Cyclopentandion“ [B. D. CHALLAND et al., J. Org. Chem. 34, 794 (1969)] anzeigt.
- 8) C. M. CIMARUSTI, J. WOLINSKY, J. Org. Chem. 31, 4118 (1966)
- 9) K. SCHANK, Synthesis 1972, 176
- 10) Die Verbindung weist keinen scharfen Zersetzungspunkt auf.
- 11) Ein mit diesem gut übereinstimmendes Wertepaar wurde bei 3-Aminocyclohexanon gefunden und den Streckschwingungen der $-\text{NH}_2$ -Gruppe zugeschrieben [K. RAMALINGAM, M. BALASUBRAMANIAN, V. BALIAH, Indian J. Chem. 10, 62 (1972)] .
- 12) C. A. GROB, H. J. WILKENS, Helv. Chim. Acta 50, 725 (1967)
- 13) W. WISLICENUS, K. SCHÖLLKOPF, J. Prakt. Chem. 95, 269 (1917)
- 14) E. E. SMISSMAN, A. N. VOLDENG, J. Org. Chem. 29, 3161 (1964)
- 15) C. W. N. CUMPER, G. B. LETON, A. I. VOGEL, J. Chem. Soc. 1965, 2067