

## DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND PHOTOCHEMISCHES VERHALTEN VON 2,4-DIOXO-3,3-DIMETHYL-2,3-DIHYDROPYRAN

P. MARGARETHA

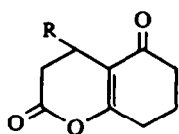
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim (Ruhr)

(Received in Germany 10 August 1971; Received in the UK for publication 2 September 1971)

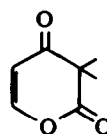
**Zusammenfassung**—Die Darstellung und die Eigenschaften von 2,4-Dioxo-3,3-dimethyl-2,3-dihydropyran werden beschrieben. Bei Belichtung in verschiedenen Lösungsmitteln wird ausschliesslich das Kopf-Kopf-Dimere mit *cis-anti-cis*-Konfiguration gebildet. Die Belichtung in Gegenwart von 1,4-Dioxen führt zur Bildung der 2 zu erwartenden Cyclobutane, deren Struktur und Konfiguration mit Hilfe von Kernresonanzspektren eindeutig geklärt werden können.

**Abstract**—The preparation and properties of 2,4-dioxo-3,3-dimethyl-2,3-dihydropyran are described. Only the head-to-head, *cis,anti,cis* dimer is obtained by irradiation in various solvents. Photoaddition to 1,4 dioxene yields a mixture of 2-cyclobutanes, whose structure and configuration are determined by means of NMR spectra.

NACH der Darstellung und Untersuchung von 5-Oxo-3,4,5,6,7,8,-Hexahydro-cumarinen<sup>1</sup> (I) schien es von Interesse, auch solche cyclische Verbindungen zu untersuchen, wo die C—C-Doppelbindung bezüglich der Carbonyl- und der Lactongruppe *cis* substituiert ist; der einfachste (nicht enolisierbare) Vertreter dieser *cis*-Enonlactone ist 2,4-Dioxo-3,3-dimethyl-2,3-dihydropyran (II)



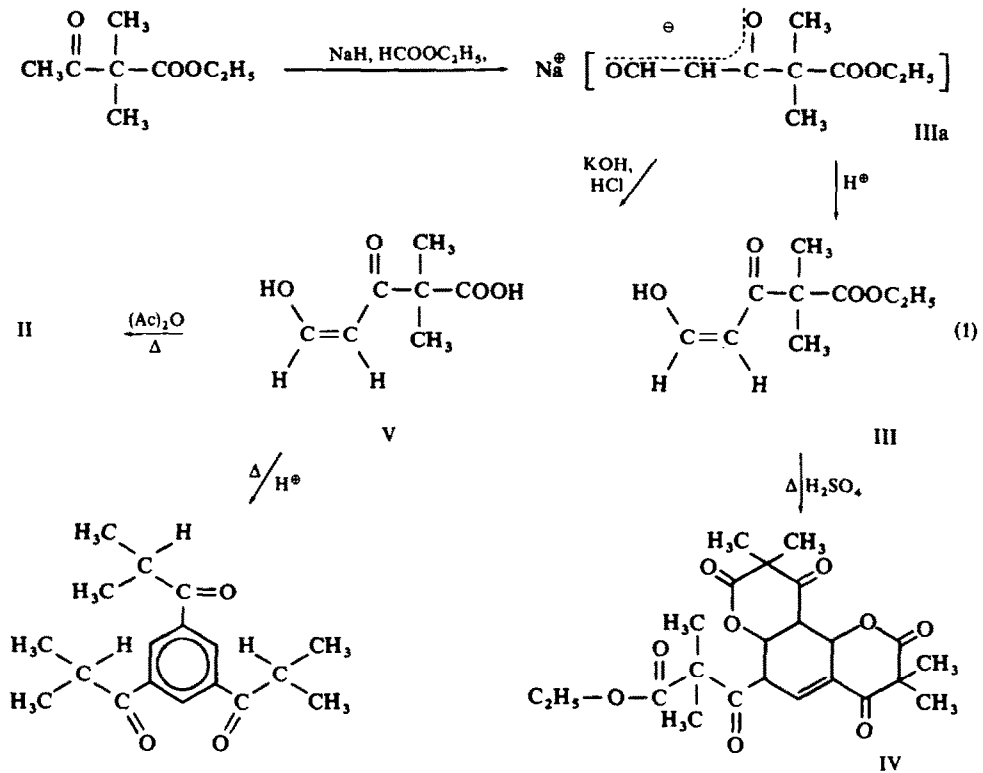
I



II

Verbindung II wird nur einmal in einer Kurzmitteilung erwähnt;<sup>2</sup> danach sollte sie durch Einwirkung heisser konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf  $\gamma$ -Formyl- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-acetessigester (III) entstehen. Alle Versuche, auf diese Weise II zu erhalten, misslangen; es wurde stets das durch intermolekulare Alkohol- bzw. H<sub>2</sub>O-Abspaltung gebildete trimere IV erhalten.<sup>3</sup>

Hingegen konnte II nach Verseifung des Natriumsalzes von III mit methanolischer KOH und anschliessender Dehydratisierung der freigesetzten Säure V mit Acetanhydrid in Ausbeuten von 20–25% dargestellt werden (1). Die physikalischen Daten von II sind in Tab. 1 zusammengefasst. In Gegenwart von Säure cyclisiert V bei Erhitzen intermolekular zu s.Triisobutrylbenzol.



Das Dipolmoment von II in  $\text{CCl}_4$  beträgt  $\mu_{\text{II}} = 2.74$  D. Mit der vereinfachenden Annahme, dass der Ring die reguläre Sechseckform einnimmt, kann man mit Hilfe der bekannten Dipolmomente<sup>4</sup> von 2-Cyclohexen(1)on ( $\mu_{\text{A}} = 3.50$  D) und  $\gamma$  Butyrolacton ( $\mu_{\text{B}} = 4.13$  D) die Richtungen des Gesamtmoments und des Lactongruppenmomentes abschätzen, wie in Abb 1 dargestellt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass  $\mu_{\text{A}}$  die in Abb 1 eingezeichnete Richtung besitzt. Die berechnete Richtung des Momentes der Lactongruppe in II steht in sehr gutem Einklang mit Ergebnissen, die bei der Untersuchung der Dipolmomente ähnlicher Verbindungen erhalten wurden.<sup>5</sup>

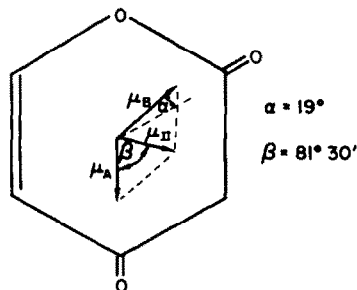


ABB 1

Die Belichtung von II wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht; in Hexan, in Äther und in Methylacetat bildet sich ziemlich bald ein Niederschlag, dem auf Grund der spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) die Struktur VI zukommt. In polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril bleibt die Niederschlagsbildung aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum können im Rückstand neben II und VI nur höhermolekulare Oligomerisationsprodukte (M, osmometrisch  $\approx 400$ – $600$ ) nachgewiesen werden. In Tabelle 2 sind die Mengenverhältnisse an II, VI und Oligomeren zusammengefasst.

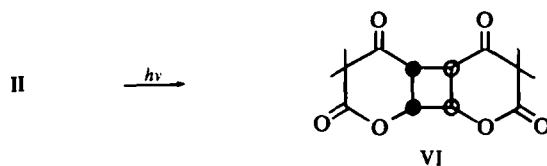


TABELLE 1. PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II, VI, IX UND X

	II	VI	IX	X
Schmp. °C	57–58	234–238	164–167	86–89
MS	140, 70	280, 252	226, 169	198 ( $\underline{M-CO}$ ), 86
IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	KBr: 3065, 1780 1690, 1625 CHCl <sub>3</sub> : 1790, 1620 1690	KBr: 1750, 1725	KBr: 1745, 1718	KBr: 1755, 1718
NMR	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	* CDCl <sub>3</sub>	* CDCl <sub>3</sub>
( $\delta$ in ppm)	1.54 (s) (6) 5.78 (d) (1) 7.52 (d) (1) $J = 6.5$ Hz	1.30 (s) (3) 1.42 (s) (3) AA'XX': 3.90 (d) + 5.32 (d) $J_{AX} \approx 10$ Hz $\gg J_{AX'}$	1.34 (s) (3) 1.42 (s) (3) ①: 5.11 ②: 3.23 ③: 4.56 ④: 4.15 $J_{12} = 6.2$ $J_{13} = 3.8$ $J_{14} = 5.0$ $J_{23} = 5.8$ $J_{24} = 1.5$ $J_{34} = 4.0$ —OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—: ABCX: 3.40–3.80 (m) (3) + 4.10–4.30 (m) (1)	1.38 (s) (3) 1.46 (s) (3) ①: 5.15 ②: 3.70 ③: 4.41 ④: 3.99 $J_{12} = 8$ $J_{13} = 0.6$ $J_{14} = 3.4$ $J_{23} = 4.4$ $J_{24} = 1.3$ $J_{34} = 5.0$ —OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—: ABCD: 3.65–3.80 (m) (4)
UV	Äther			
( $\lambda_{\text{max}}$ , $\epsilon$ )	244 (7000)			

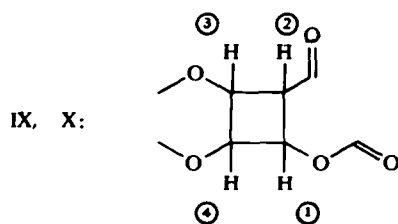
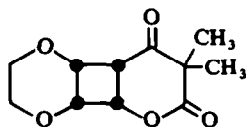


TABELLE 2. ZUR PHOTODIMERISIERUNG VON II IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN NACH 5 STDN. BELICHTEN BEI ZIMMERTEMPORATUR ( $c = 2 \text{ g}/130 \text{ ml}$ ) (MOLPROZENT)

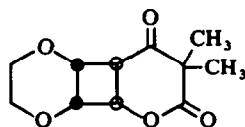
Lösungsmittel	Ausgangsprodukt II	Dimeres VI	oligomere Produkte
n-Hexan	0	95	5
Diäthyläther	0	40	60
Aceton	15	42	42
Acetonitril	50	25	25
1,4-Dioxan	0	30	70
Benzol	65	25	10
Methylacetat	0	60	40

Verbindung II zeigt also bezüglich der photochemischen Dimerisierung dasselbe Verhalten wie 2,6-Dimethyl-2,3-dihydro-4-pyron (VII);<sup>5</sup> auch hier wurde ausschliesslich die Bildung des *cis-anti-cis*, Kopf-Kopf-Dimeren nachgewiesen. Es erscheint hier zweifellos interessant, nochmals auf das photochemische Verhalten von 2,6-Dimethyl-4-pyron (VIII) hinzuweisen, welches bei Belichtung ausschliesslich das *cis-syn-cis*-Kopf-Schwanz-Dimere liefert. Für dieses Verhalten könnte die Ladungsverteilung im angeregten Zustand der cycloaddierenden C—C-Doppelbindung massgebend sein.<sup>6</sup> Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über das photochemische Verhalten verschiedener substituierter Enone.

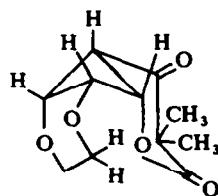
Belichtet man II in Gegenwart von 1,4-Dioxen in Diäthyläther, so erhält man ein Gemisch der beiden isomeren Cyclobutane IX und X, denen auf Grund der in Tabelle 1 angegebenen Daten die folgenden Strukturen und Konfigurationen zugeordnet werden können.



IX



X

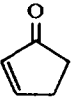
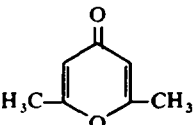
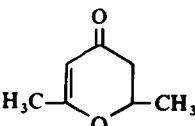
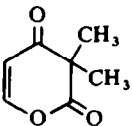


IXa

Auch bezüglich der Konformation der Verbindungen IX und X kann man bei einem Vergleich der NMR-Spektren (Tab. 1) einige Aussagen machen. Die ungewöhnlich hohe Kopplungskonstante (3·8 Hz) zwischen den Protonen 1 und 3 in IX deutet auf eine starre W-Form des H—C—C—C—H-Gerüsts hin; solche Kopplungskonstanten wurden in ähnlichen Fällen beobachtet, wo der Cyclobutanring eine starre Anordnung einnimmt.<sup>7</sup> Weiters liefern die 4-Dioxenprotonen in X das zu erwartende ABCD-Aufspaltungsbild, in IX hingegen weist ein Proton (vermutlich jenes, welches in stärkerer Wechselwirkung mit den Substituenten am Pyranring steht) eine stark veränderte chemische Verschiebung auf. Diese Daten führen zu der Annahme, dass der Cyclobutanring in IX nicht ungehindert umklappen kann, dass

also IX hauptsächlich in einer Konformation (IXa) vorliegt. Die kleinen vicinalen Kopplungskonstanten in IX und X stehen mit der sogenannten Boothschen Regel in Einklang, welche eine Verringerung von vicinalen H—H-Kopplungskonstanten in Anwesenheit von elektronegativen Substituenten in antiperiplanarer Stellung zu einem H-Atom voraussagt.<sup>8</sup>

TABELLE 3. DIE PHOTODIMERISIERUNG VERSCHIEDENER SUBSTITUENTER ENONE BEZÜGLICH ORIENTIERUNG UND KONFIGURATION

Enon		Dimeres	Konfiguration
		KK + KS <sup>9</sup>	<i>cis,anti,cis</i>
	VIII	KS <sup>10</sup>	<i>cis,syn,cis</i>
	VII	KK <sup>6</sup>	<i>cis,anti,cis</i>
	II	KK	<i>cis,anti,cis</i>

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Darstellung von  $\alpha,\alpha$ -Dimethylacetessigsäureäthylester.* Eine Lösung von 57.5 g Natrium in 700 ml abs. Äthanol wird langsam zu einem Gemisch aus 162 g Acetessigsäureäthylester und 400 g Methyljodid zugetropft, dann wird 65 Stdn. bei 100° gerührt. Nach Entfernen des Äthanol im Vakuum wird der Rückstand mit Äther versetzt, vom NaJ abfiltriert und dann mit wässriger NaHSO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die Ätherphase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die anschließende Destillation liefert 116 g  $\alpha,\alpha$ -Dimethylacetessigester (60% d. Th.), Sdp.: 77–78°/13 mm.

*Darstellung des Natriumsalzes von III (IIIa).* 116 g  $\alpha,\alpha$ -Dimethylacetessigester und 53.2 g Ameisensäureäthylester werden bei 15° zu einer Suspension von 40.8 g NaH (50%) in 1 l abs. Äther zugetropft, dann wird noch weitere 3 Stunden gerührt. Das Salz wird abfiltriert und mit abs. Äther gewaschen. Ausbeute: 104.5 g (83% d. Th.).

*Darstellung von II (2,4-Dioxo-3,3-dimethyl-2,3-dihydropyran).* 41.6 g IIIa werden 4 Stdn. bei Zimmertemperatur in einer Lösung von 11.4 g KOH in 300 ml abs. MeOH gerührt, dann wird der Alkohol möglichst quantitativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Äther versetzt, mit 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und die wässrige Phase noch dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der Äther im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ml Acetanhydrid

6 Stdn. auf 150° erhitzt. Anschliessend wird im Hochvakuum destilliert; die Fraktion mit Siedepunkt 70–75°/0.05 mm wird aufgefangen (≈7 g). Nach Abkühlen verfestigt sich das Produkt, es wird aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmelzpunkt: 57–58°. Ausbeute 6 g (21% d. Th.).

*Darstellung von VI (Photodimerisierung von II).* 2 g II werden in 150 ml n-Hexan 5 Stdn. mit einem Hochdruckbrenner HPK-125 W Philips in einer Pyrexglasapparatur belichtet. Der gebildete Niederschlag wird filtriert und aus Aceton/Diisopropyläther umkristallisiert. Schmelzpunkt 234–238°. Die Ausbeuten an VI in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tab. 2 zusammengefasst.

*Darstellung von IX und X (Photoaddition von II an 1,4-Dioxen).* 1 g II und 10 ml 1,4-Dioxen werden 5 Stdn. in 100 ml Diäthyläther belichtet (HPK-125 W). Der gebildete Niederschlag (≈0.6 g) wird abfiltriert und aus Diisopropyläther umkristallisiert; es handelt sich dabei um Verbindung IX, Schmelzpunkt 164–167°.

Das Filtrat wird im Vakuum eingengt; der Rückstand (≈0.9 g) besteht zu 85% aus X und 15% IX. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äther/Petroläther erhält man reines X, Schmelzpunkt: 86–89°. Die Ausbeute bezogen auf II ist quantitativ.

Die NMR-Spektren wurden auf einem Gerät HA-100 der Firma Varian aufgenommen; die Kopplungskonstanten wurden direkt aus den Spektren entnommen (1. Ordnung). Das Dipolmoment von II wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der DK, die mit einem Dipolmeter DMO1 der Wissenschaftlich Technischen Werkstätten GmbH, Weilheim, gemessen wurde, bestimmt.

*Danksagung*—Der Autor dankt Herrn Dr. J. Leitich für wertvolle Hilfe bei der Interpretation und Auflösung der Kernresonanzspektren.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> P. Margaretha, *Tetrahedron Letters* 1449 (1970)
- <sup>2</sup> E. A. Chandross und P. Yates, *Chem. & Ind.* 149 (1960)
- <sup>3</sup> P. Margaretha, J. Leitich und O. A. Neumüller, *Tetrahedron Letters* 3683 (1970)
- <sup>4</sup> A. L. McMellan, *Tables of experimental Dipole Moments*. Freeman, San Francisco (1963)
- <sup>5</sup> K. Sugikara, Y. Hata, Y. Kurita und M. Kubo, *Tetrahedron* 4, 337 (1958)
- <sup>6</sup> P. Yates und D. S. MacGregor, *Tetrahedron Letters* 453 (1969)
- <sup>7</sup> K. Wiberg, B. Lowry und B. Nist, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1594 (1962)
- <sup>8</sup> H. Booth, *Tetrahedron Letters* 411 (1965)
- <sup>9</sup> P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2344 (1962)
- <sup>10</sup> P. Yates und M. J. Jorgenson, *Ibid.* 85, 2956 (1963)