

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *F. Ullmann & I. C. Dasgupta*, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 553, 568 (1914); *E. de Barry Barnett, N. F. Goodway & J. W. Watson*, *ibid.* 66, 1876, 1890 (1933); *A. Dansi & A. Sempronj*, Gazz. chim. ital. 64, 218 (1934); *L. Chardonens & R. Dousse*, Helv. 51, 900 (1968).
- [2] *L. Chardonens & R. Dousse*, Helv. 50, 321 (1967).
- [3] *A. Schaarschmidt & J. Herzenberg*, Ber. deutsch. chem. Ges. 51, 1230 (1918).
- [4] *S. Gabriel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1389, 1392 (1884).
- [5] *W. Kemp & J. Spanswick*, J. chem. Soc. (C) 1967, 2544.
- [6] *W. Davies & Q. N. Porter*, J. chem. Soc. 1957, 4961.
- [7] *Y. Altman & D. Ginsburg*, J. chem. Soc. 1961, 1498.
- [8] *J. Strumza & D. Ginsburg*, J. chem. Soc. 1961, 1505.
- [9] *E. A. Braude, A. G. Brook & R. P. Linstead*, J. chem. Soc. 1954, 3569.
- [10] *E. Clar*, «Polycyclic Hydrocarbons», Vol. 1, p. 164, Academic Press, London 1964; *H. G. Franck & M. Zander*, Chem. Ber. 99, 1272 (1966); *M. Zander & W. H. Franke*, *ibid.* 99, 1275 (1966).

257. Die Herstellung von 3,5-disubstituierten Cyclopenten durch Ozonolyse von Norbornadien

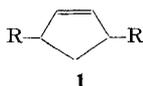
von **C. A. Grob** und **H. R. Pfaendler**

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(15. X. 70)

Summary. The ozonization of norbornadiene is described. Oxidation of the intermediate with silver oxide furnishes 4-cyclopentene-cis-1,3-dicarboxylic acid, reduction with sodium borohydride cis-1,3-bis-hydroxymethylcyclopent-4-ene. The latter was converted to cis-3,5-dimethylcyclopentene by reduction of the corresponding bis-tosylate with LiAlH_4 . Hydrogenation of the ozonization intermediate over palladium-lead carbonate (*Lindlar's* catalyst) afforded 4-cyclopentene-cis-1,3-dialdehyde. This reaction represents a new and selective method for the reduction of unsaturated ozonization intermediates.

Für eine Untersuchung, über welche gesondert berichtet wird [1], wurden grössere Mengen von 3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**) benötigt.



- a) CH_3
b) Br
c) COOH

R =

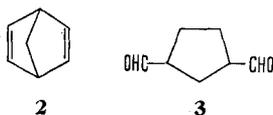
- d) COOC_2H_5
e) CHO
f) $\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$

- g) CH_2OH
h) CH_2OTs
i) CH_2J

In der Literatur konnte keine brauchbare Methode zur Herstellung dieses oder anderer 3,5-disubstituierter Cyclopentene gefunden werden. So verläuft die Kondensation von 3,5-Dibromcyclopenten (**1b**) mit Alkylhalogeniden mittels der *Grignard*-Reaktion nicht im gewünschten Sinne [2] oder sie führt zu einem schwer trennbaren Gemisch von 3,5- und 2,4-dialkylierten Cyclopenten [3]. Acetatpyrolyse des schwer zugänglichen 2,4-Dimethylcyclopentanol liefert wohl 3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**), doch lässt es sich wiederum nur schwer vom ebenfalls gebildeten 2,4-Dimethylcyclopenten trennen [4].

Wie im folgenden berichtet wird, sind **1a** und eine Reihe weiterer 3,5-disubstituierter Cyclopentene durch Ozonolyse von Norbornadien (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) (**2**) mit der berechneten Menge Ozon in Methanol bei -70° zugänglich. Wird die Reaktionslösung direkt mit Silberoxid oxidiert, so entsteht Cyclopent-4-en-cis-1,3-dicarbonsäure (**1c**). Diese Säure war bisher wahrscheinlich nur in Form eines *cis-trans*-

Isomerengemisches erhalten worden und zwar durch Reaktion von Diazomethan und Muconsäure-diäthylester über den Ester **1d** und anschliessende Verseifung [5]. Unter diesen Bedingungen wandert die β, γ -ständige Doppelbindung vermutlich in Konjugation zur Carboxylgruppe.



Reduktion des Ozonierungsgemisches mit Zink in Wasser oder Essigsäure führte nicht zu einem definierten Produkt. Hingegen lieferte die Reduktion mit dem Palladium-Bleicarbonat Katalysator von *Lindlar* den noch unbekanntem *cis*-Cyclopent-4-en-1,3-dialdehyd (**1e**). Diese, u. W. erstmalige selektive Reduktion eines ungesättigten Ozonisierungs-Zwischenproduktes mit dem *Lindlar*-Katalysator dürfte zur Herstellung weiterer ungesättigter Aldehyde geeignet sein.

Der wenig beständige ungesättigte Dialdehyd **1e** ging bei der Hydrierung über Palladium in den bekannten gesättigten Dialdehyd **3** [6] über. Mit Methylmercaptan entstand aus **1e** das Bis-thioacetal **1f**, dessen Reduktion zu 3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**) mittels *Raney*-Nickel allerdings nicht gelang.

Die gewünschte Verbindung **1a** wurde aber in folgender Weise erhalten. Reduktion des Ozonolyseproduktes mit Natriumborhydrid führte zum bisher unbekanntem *cis*-1,3-Bis-hydroxymethyl-cyclopent-4-en (**1g**), das mit *p*-Toluolsulfosäurechlorid und Pyridin in das Bis-tosylat **1h** überging. Reduktion dieser Verbindung mit Lithiumaluminiumhydrid führte in guter Ausbeute zu gas-chromatographisch reinem *cis*-3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**) vom Sdp. 82°. Letzteres entsteht auch durch Reduktion des Bis-jodmethyl-Derivates **1i**, welches aus dem Bis-tosylat **1h** durch Umsatz mit Natriumjodid erhältlich ist.

Wir danken der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, und dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles. – Die Smp. sind korrigiert, die Sdp. nicht.

Ozonolyse von Norbornadien. Durch eine Lösung von 9,2 g (0,1 Mol) Norbornadien (*Fluka*) in 120 ml Methanol wurde bei ca. –70° innert 5 Std. 0,09 Mol Ozon geleitet (Durchflussgeschwindigkeit 200 ml O₂ (0,3 mMol O₃) pro Min.). Die Lösung wurde für die nachfolgenden Versuche verwendet.

Cyclopent-4-en-*cis*-1,3-dicarbonensäure (10). Die rohe methanolische Lösung aus 2,3 g (0,025 Mol) Norbornadien wurde nach der Ozonolyse mit 25 ml Wasser verdünnt und 5 Min. auf 60° erwärmt. Im Rotationsverdampfer wurde vollständig vom Methanol befreit und der aus der wässrigen Lösung ausgefallene, weisse Niederschlag durch Zugabe von wenig Aceton wieder gelöst. Dann wurde die Lösung unter Eiskühlung in eine Suspension von frisch gefälltem, neutral gewaschenen Ag₂O (aus 15 g AgNO₃) in 50 ml Wasser eingerührt. Aus einer Bürette wurde unter Eiskühlung und heftigem Rühren 2,0 N NaOH bis zur deutlichen Färbung von Phenolphthaleinpapier zugetropft (Verbrauch ca. 20 ml). Das Gemisch wurde mit HNO₃ auf pH 1 gestellt und in einer *Kutscher-Stuedel*-Apparatur während 15 Std. mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen des getrockneten Extraktes lieferte der feste, gelbe Rückstand (2,3 g) durch Kristallisation aus wenig Wasser mit Aktivkohle 1,9 g (49% d. Th.) farblose Kristalle vom Smp. 199–202°. NMR.-Spektrum in CD₃COCD₃-D₂O (ppm): 2,4 (2H, *t*) CH₂; 3,7 (2H, *t*) CH; 5,9 (2H, *s*) HC= ¹.

C₇H₈O₄ (156,14) Ber. C 53,84 H 5,16% Gef. C 54,08 H 5,24%

¹) Wegen der geringen Kopplung der Vinylprotonen mit den benachbarten Methinprotonen erscheinen erstere als Singlett (vgl. [7]).

Cyclopent-4-en-cis-1,3-dialdehyd (1e). Die rohe Ozonisierungs-Lösung aus 9,2 g (0,1 Mol) Norbornadien wurde über 0,5 g Lindlar-Katalysator unter Eiskühlung hydriert. (Die Hydrierung verläuft stark exotherm.) Nach 4 Std. wurden 2,2401 H₂ (ber. 2,4801) aufgenommen. Die Lösung wurde durch Celite filtriert und im Vakuum eingedampft. Der farblose und flüssige Rückstand wurde in wenig abs. Äther aufgenommen und die Lösung von wenig Unlöslichem abdekantiert, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (10,8 g) ergab bei der Destillation im Hochvakuum 4,4 g (35%) Dialdehyd **1e**, Sdp. 57–61°/0,02 Torr, wobei die Hauptmenge im Kolben verharzte. IR.-Spektrum (Film): 3070, 1630, 750 cm⁻¹ (C=C); 2830, 2730, 1725 (CHO).

Cyclopent-4-en-cis-1,3-tetramethyldithioacetal (1f). 2,48 g (0,02 Mol) Dialdehyd **1e** wurden bei 0° mit 10 ml Methylmercaptan, 1,0 g Zinkchlorid (wasserfrei) und 1,0 g Natriumsulfat in einem verschlossenen Gefäss gerührt. Nach 2 Std. wurde mit weiteren 0,4 g Na₂SO₄ versetzt und das Gemisch 12 Std. stehengelassen. Dann wurde mit 50 ml Äther verdünnt und dreimal mit 2 N NaOH sowie mit Wasser gewaschen. Die über MgSO₄ getrocknete Ätherphase hinterliess nach dem Eindampfen 5,2 g krist. Rückstand. Aus Methanol 4,0 g (71%) rhombische Kristalle, Smp. 43–44°. NMR.-Spektrum in CCl₄ (ppm): 2,1 (12H, s) CH₃; 1,5–2,8 (2H, m); 2,9 (2H, d); 3,5 (2H, d) CHS; 5,9 (2H, s) HC=CH.

C₁₁H₂₀S₄ (280,54) Ber. C 47,14 H 7,19 S 45,67% Gef. C 46,94 H 7,08 S 45,48%

Cyclopentan-cis-1,3-dialdehyd (3). 0,62 g (5,0 mMol) des ungesättigten Aldehyds **1e** in 25 ml Methanol wurden mit 50 mg 10-proz. Palladium-Kohle bei Normaldruck und Zimmertemperatur hydriert. Aufnahme nach 20 Min. 142 ml H₂ (ber. 124 ml). Nach Filtration und Eindampfen verblieben 0,63 g Aldehyd **3**. IR.-Spektrum (Film): 2830, 2720 und 1720 cm⁻¹ (–CHO). Der Aldehyd lieferte ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus Amylalkohol gelbe Kristalle, Smp. 227,5–228°, Zers. (Lit. [6]: 226°).

C₁₉H₁₈N₈O₈ (486,40) Ber. C 46,91 H 3,70 N 23,04% Gef. C 46,76 H 3,71 N 22,80%

cis-1,3-Bis-hydroxymethyl-cyclopent-4-en (1g). Zur methanolischen Lösung von 9,2 g (0,1 Mol) ozonisiertem Norbornadien wurden unter Rühren in kleinen Portionen 4,95 g (0,13 Mol) NaBH₄ so zugegeben, dass die Temperatur unterhalb 25° blieb. Dann wurde 30 Min. weitergerührt, mit 30 ml Wasser zersetzt und im Vakuum eingeeengt. Die wässrige Phase wurde mit K₂CO₃ gesättigt und wiederholt mit Äthylacetat extrahiert. Die getrockneten Extrakte hinterliessen nach dem Eindampfen 8,0 g, die bei der Destillation im Hochvakuum 7,0 g (55%) Diol **1g**, Sdp. 91–93°/0,06 Torr, als viskoses Öl ergaben.

C₇H₁₂O₂ (128,17) Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,24 H 9,46%

Das *Bis-p-nitrobenzoat* von **1g** schmolz nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol bei 112–113°.

C₂₁H₁₈N₂O₈ (426,38) Ber. C 59,15 H 4,26 N 6,57% Gef. C 59,27 H 4,38 N 6,49%

cis-1,3-Bis-p-toluolsulfonyloxy-cyclopent-4-en (1h). Eine Lösung von 6,4 g (0,05 Mol) Diol **1g** und 28,6 g (0,15 Mol) *p*-Toluolsulfosäurechlorid in 50 ml abs. Äther wurde unter Rühren und Kühlen auf 0° mit 25 ml abs. Pyridin versetzt und dann 4 Std. bei 10° und 20 Std. bei 20° stehengelassen. Das Gemisch wurde mit 50 ml Wasser während 30 Min. gerührt und anschliessend mit 750 ml Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde nacheinander mit 2 N HCl, 2 N KHCO₃ und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand ergab nach Kristallisation aus 700 ml heissem Methanol 18,7 g (86%) **1h** in weissen Nadeln, Smp. 117,5–118°.

C₂₁H₂₄O₆S₂ (436,55) Ber. C 57,79 H 5,54 S 14,69% Gef. C 57,69 H 5,46 S 14,44%

Wurde das Diol **1g** mit nur einem Moläquivalent Tosylchlorid umgesetzt, so resultierte neben **1h** *cis-1-p-Toluolsulfonyloxy-3-hydroxymethyl-cyclopent-4-en* als viskoses Öl, das nicht kristallisierte.

C₁₄H₁₈O₄S (282,36) Ber. C 59,56 H 6,43 S 11,36% Gef. C 59,62 H 6,51 S 11,19%

cis-1,3-Bis-jodmethyl-cyclopent-4-en (1i). 2,18 g (5 mMol) Bis-tosylat **1h** wurden mit 2,25 g (15 mMol) Natriumjodid in 25 ml Aceton 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Die vom Natriumtosylat abfiltrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand zwischen Äther und Wasser verteilt. Trocknen und Eindampfen der Ätherlösung ergab 1,7 g Rückstand. Durch Ausfrieren aus Pentan 1,5 g (85%) farblose Nadeln, Smp. 25°.

C₇H₁₀J₂ (351,97) Ber. C 24,16 H 2,89 J 72,94% Gef. C 24,27 H 2,91 J 73,48%

cis-3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**). Die Suspension von 21,8 g (0,05 Mol) Bistosylat (**1h**) in 300 ml abs. Äther wurde unter Rühren portionenweise mit 4,4 g (0,11 Mol) LiAlH_4 und 0,8 g (0,1 Mol) LiH versetzt. Das Gemisch wurde 24 Std. unter Rückfluss gerührt und dann unter gutem Kühlen und Rühren langsam mit 50 ml Wasser zersetzt (1 Std.). Der ausgefallene Niederschlag wurde unter leichtem Vakuum mit angeschlossener Kühlfalle abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherextrakte und der Inhalt der Kühlfalle wurden über MgSO_4 getrocknet und langsam über eine 50-cm-Kolonnen eingengt. Der flüssige Rückstand wurde durch eine Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck destilliert und lieferte nach einem Vorlauf 3,6 g (75%) reines **1a**, Sdp. 81–82°, $n_D^{20} = 1,418$ (Lit. [4] Sdp. 82°, $n_D^{20} = 1,4186$). IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 3050, 1665, 1610, 730 (C=C); 1455, 1375, 1360 (CH_3). NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,05 (6H, *d*) CH_3 , 2,0–3,0 (4H, *m*) CH_2 und 5,5 (2H, *s*) $\text{CH}=\text{CH}$.

C_7H_{12} (96,17) Ber. C 87,42 H 12,58% Gef. C 87,33 H 12,53%

cis-3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**) wird analog durch Reduktion des Bisjodides **1i** mit LiAlH_4 in Äther erhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. Grob & H. R. Pfaendler, *Helv.* 53, 2130 (1970).
- [2] E. B. Reid & J. F. Yost, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1807 (1950).
- [3] G. W. Barber & J. English, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 746 (1951).
- [4] V. A. Mironov, M. V. Mavrov & A. N. Elizarova, *Zhurnal Obschei Khimii*, 32, 2739 (1961).
- [5] P. C. Guha & D. K. Sankaran, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 70B, 2109 (1937).
- [6] R. H. Perry, *J. org. Chemistry*, 24, 829 (1959); K. B. Wiberg & K. A. Saegbarth, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2822 (1957).
- [7] K. B. Wiberg & B. J. Nist, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1226 (1961).

258. Synthesen von 2-Pyronen aus α, β -ungesättigten Säurechloriden und tertiären Aminen

von M. Rey, E. Dunkelblum¹⁾, R. Allain und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(5. X. 70)

Summary. A new synthesis of 2-pyrones has been developed. Two molecules of α, β -unsaturated acid chlorides (**8**, **12** and **18**) condense, with loss of two molecules hydrogen chloride, to pairs of substituted 2-pyrones (**9** and **10**, **13** and **14**, **19** and **20**) when treated with triethyl amine in chloroform or methylene chloride at room temperature. In the case of **18**, two additional products were obtained, namely the resorcinol derivative **21** and traces of the 1,3-cyclobutanedione derivative **22**. Under the same conditions the α, β -unsaturated acid chlorides **8**, **15**, **18** and **41** were condensed with trichloroacetyl chloride to give 6-trichloromethyl-2-pyrones (**42**, **43**, **44** and **46**). These 2-pyrones are valuable intermediates for the synthesis of 6-carboxy-2-pyrones and 6-methyl-2-pyrones.

A methyl group in β -position of the α, β -unsaturated acid chloride appears to be essential for the described condensations, for the acid chlorides **16** and **17** did not yield defined products and the acid chloride **40** reacted with trichloroacetyl chloride in a very low yield. It is considered that the described reactions proceed *via* the 1,4-addition of an acid chloride to a vinyl ketene or through the acylation of an intermediate anion by an acyl derivative as outlined in reaction scheme 1. The structures of the 2-pyrones were confirmed by their spectroscopic properties, summarized in table 3, and by some of their chemical transformations.

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Department of Organic Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel.