

- [12] D. C. Bassett u. J. M. Phillips, *Polymer* 12, 730 (1971).
 [13] E. H. Andrews u. P. J. Phillips, *J. Polym. Sci. B* 10, 321 (1972).
 [14] J. C. Halpin u. J. L. Kardos, *J. Appl. Phys.* 43, 2235 (1972).
 [15] P. J. Phillips u. J. Patel, persönliche Mitteilung.
 [16] P. E. Reed, Ph. D. Thesis, University of London 1970.

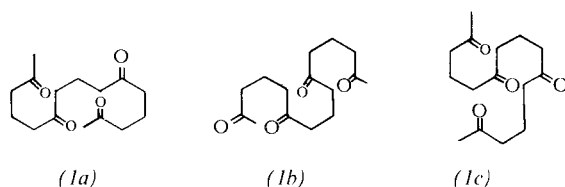
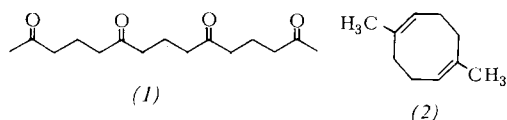
- [17] W. Yau u. R. S. Stein, *J. Polym. Sci. A* 2, 6, 1 (1968).
 [18] E. H. Andrews, *Pure Appl. Chem.* 31, 91 (1972).
 [19] R. Natarajan u. P. E. Reed, *J. Polym. Sci. A* 2, 10, 585 (1972).
 [20] P. Bowden in R. N. Haward: *The Physics of Glassy Plastics*. Applied Science Publishers, Barking, Essex.
 [21] J. Cook u. J. E. Gordon, *Proc. Royal Soc. (London) A* 282, 508 (1964).

ZUSCHRIFTEN

Synthese von 2,6,10,14-Pentadecantetron, einem δ -Tetraketon („Harries-Tetraketon“)

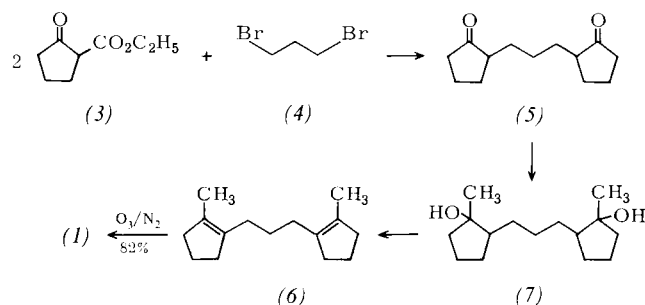
Von Burchard Franck, Volker Scharf und Marieluise Schrameyer^[*]

Nach Hydrolyse von 1706 g Ozonid eines durch HCl-Anlagerung und Dehydrohalogenierung partiell isomerisierten Kautschukpräparates hatte Harries^[1] 1914 mit 0.05% Ausbeute ein Tetraketon $C_{15}H_{24}O_4$ (Fp = 123°C) isoliert, für das er die Struktur (1) vermutete^[2]. Dieses „Harries-Tetraketon“ ermöglichte damals trotz unbewiesener Struktur die dramatische Widerlegung der cyclischen Formel des Kautschuks (2) zugunsten einer höhermolekularen^[1]. Überdies stellt es, falls es wirklich das 2,6,10,14-Pentadecantetron (1) ist, das bisher höchste Glied in der Reihe der durch ihre Fähigkeit zu vielseitiger intramolekularer Kondensation als Synthese- und Biosynthesevorstufen^[3-6] wichtigen Poly- δ -carbonylverbindungen dar. Uns gelang es nun, das sehr reaktive δ -Tetraketon (1) darzustellen, seine Identität mit dem Harries-Tetraketon nachzuweisen und es in Kondensationsprodukte zu überführen.

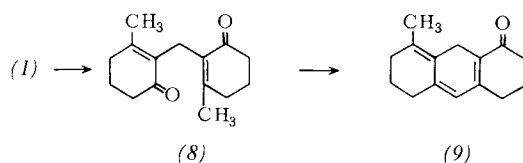


Einige der möglichen Ringschlußreaktionen des Tetraketons (1) sind durch die Konformationen (1a)–(1c) angedeutet. Wegen der Reaktivität von (1) wurde für dessen Synthese ein Weg gewählt, bei dem die vier Ketogruppen im letzten Schritt durch Ozonolyse eines Diolefins freigelegt werden. Hierfür kam das noch nicht beschriebene 1,3-Bis(2-methyl-1-cyclopentenyl)propan (6) als Schlüsselverbindung^[7] in Betracht. Kondensation des Kaliumsalzes von 2-Oxocyclopentan-carbonsäureäthylester (3) mit 1,3-Dibrompropan (4) in siedendem Toluol mit anschließender Verseifung und Decarb-

oxylierung des Produktes (2-proz. HJ, 100°C, 120 h)^[8] ergaben 2,2'-Trimethyldicyclopentan-5-on (5) mit 34% Ausbeute [bez. auf (3)]. (5) wurde mit Methylmagnesiumjodid weiter zum Diol (7) (89%) umgesetzt, in dessen Dehydratisierungsprodukt (Kochen mit Benzol/*p*-Toluolsulfonsäure) das gesuchte (6) gegenüber den fünf anderen möglichen isomeren Diolefinen stark überwog.



(6) ließ sich an einer Mikrodrehbandkolonne (Normag 8101) analysen- und isomerenrein (GC, NMR) abtrennen (Kp = 78°C/0.01 Torr; Ausbeute 60% bez. auf Diol). Es zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\tau = 8.40$ (2CH₃) und kein Signal eines olefinischen Protons. Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion (54%) die durch Allylsplattung und Methylverlust gebildeten Fragmente C₈H₁₂ (100%), C₇H₉ (72%) und C₆H₇ (39%) am intensivsten hervor. Ozonolyse des Diens (6) mit O₂-freiem Ozon (Ozon mit N₂ aus einer –80°C-Kieselgel-Kühlfalle desorbiert^[10]) in Methanol/Methylenchlorid bei –20°C und anschließende katalytische Hydrogenolyse ergaben in 82% Ausbeute 2,6,10,14-Pentadecantetron (1), welches in Übereinstimmung mit den Angaben von Harries^[1] in farblosen Blättchen vom Fp = 123°C kristallisiert; IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (C=O). Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) weist drei Resonanzen bei $\tau = 7.67$ (12H), 7.98 (6H) und 8.24 (6H) für CH₂–CO, CH₃–CO bzw. mittleres CH₂ zwischen zwei CO-Gruppen auf. Das Massenspektrum ist durch eine sehr kleine M⁺-Massenlinie (m/e = 268) und zahlreiche z. T. durch McLafferty-Umlagerung gebildete Fragmente gekennzeichnet.



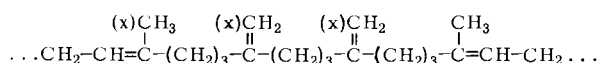
[*] Prof. Dr. B. Franck, Dr. V. Scharf und Dipl.-Chem. M. Schrameyer
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Orléans-Ring 23

Nachdem somit für das „Harries-Tetraketon“ die Struktur (1) durch Synthese gesichert ist, wurde dessen säure- und basenkatalysierte Kondensation untersucht, wobei sich die linear anellierte Konformation (1a) als produktbestimmend erwies. So entstand nach Einwirkung von konz. Schwefelsäure (20°C, 2 h) oder BF₃-Äther/Methylenchlorid (40°C, 40 h) in 25 bzw. 12% Ausbeute jeweils 3,3'-Dimethyl-2,2'-methylendi-2-cyclohexenon (8), Fp=25–27°C (farblose Nadeln), ¹H-NMR (CDCl₃): τ=8,04 (s, 2 CH₃); 6,66 (s, Brücken-CH₂); MS: m/e=232 (M⁺, 100%); 217 (M⁺–CH₃, 45%); 189 (M⁺–C₃H₇; 31%); 176 (M⁺–CH₂CH₂CO, 60%); IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (C=O). Erwärmen in 2,5 N Natronlauge (95°C, 45 min) überführt (1) mit 37% Ausbeute ebenso wie (8) in ein tiefgelbes Produkt, das nach Bildungsweise und spektroskopischen Daten 8-Methyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1(2H)-anthracenon (9) ist; UV (CHCl₃): λ_{max}=355 nm; ¹H-NMR (CDCl₃): τ=8,21 (s, CH₃); 4,21 (s, =CH–); IR (KBr): 1660 cm⁻¹ (C=O); Semicarbazon: Fp=180°C (hellgelbe Nadeln); MS: m/e=271 (M⁺, 71%); 254 (M⁺–CH₃, 79%); 228 (M⁺–HNCO, 76%).

Eingegangen am 22. November 1973 [Z 961]

[1] C. Harries, Liebigs Ann. Chem. 406, 173 (1914).

[2] (1) kann aus einem durch Isomerisierung an drei benachbarten Methylgruppen (x) gebildeten Abschnitt der Kautschukette entstehen:



[3] H. O. House: Modern Synthetic Reactions. Benjamin, Menlo Park, Calif. 1972, S. 606.

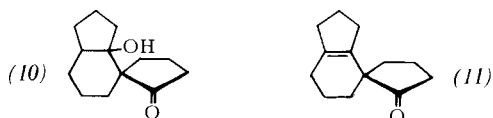
[4] S. Danishefsky u. B. H. Migdalof, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2807 (1969).

[5] Vgl. die Robinson-Anellierung: E. C. du Feu, F. J. McQuillan u. R. Robinson, J. Chem. Soc. 1937, 53; J. H. Brewster u. E. L. Eliel, Org. React. 7, 99 (1953).

[6] E. Leete u. J. O. Olson, Chem. Commun. 1970, 1651.

[7] R. E. Ireland: Organic Synthesis. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969.

[8] Die Verseifung und Decarboxylierung des aus (3) und (4) gebildeten Bis(β-ketosäureesters) ist durch nicht koplanare Anordnung von Carbonyl- und Carboxygruppe sowie die Neigung von (5) zur intramolekularen Aldolkondensation unter Bildung des Spiroktons (10) ungewöhnlich erschwert. Sowohl mit Lithiumjodid-dihydrat [9] als auch mit anderen Verseifungs- und Decarboxylierungsreagentien ließen sich nur (10) und dessen Dehydratisierungsprodukt (11) gewinnen.



[9] A. Eschenmoser, J. Schreiber u. F. Elsinger, Helv. Chim. Acta 43, 113 (1960).

[10] G. Hesse u. E. Bayer, Z. Naturforsch. 19b, 875 (1964).

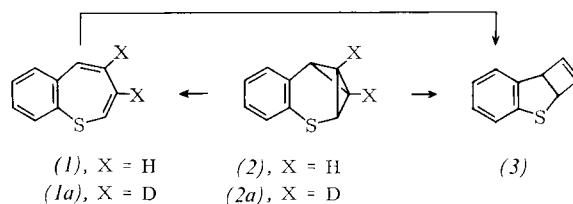
Synthese und Reaktionen von 1-Benzothiepin

Von Ichiro Murata, Toshio Tatsuoka und Yoshikazu Sugihara^[*]

Derivate des thermisch instabilen 1-Benzothiepins (1)^[1–3] sind bekannt. Traynelis und Yoshikawa synthetisierten (1) aus 2,3-Dihydro-2-chlor-1-benzothiepin und KOC(CH₃)₃^[4], veröffentlichten seine Eigenschaften aber noch nicht.

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dipl.-Chem. T. Tatsuoka und Dr. Y. Sugihara
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Bei anderen Untersuchungen^[5] hatten wir 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien (2) – ein Valenzisomeres von (1) – in mäßiger Ausbeute isoliert^[5a, 5e]. Wir beschreiben hier die Synthese von 1-Benzothiepin (1) durch Rh^I-katalysierte Isomerisierung von (2)^[6].



Beim Behandeln von (2) mit 7,8 Mol-% Dicarboxyl-2,4-pentandionatorrhodium(I) (16 h bei 0°C in Chloroform) entstanden 57% (1) (blaßgelbe Nadeln, Fp=23,5–24,5°C)^[7], die durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (mit 5% Wasser) bei –20°C gereinigt wurden. Alle Aufarbeitungsschritte mußten unter –10°C durchgeführt werden, um Verunreinigungen durch Naphthalin zu vermeiden.

Das UV-Spektrum von (1) [λ_{max} (Cyclohexan)=217 (log ε=4,07), 256 (4,07), 295 Sch (2,96), 345 nm (breit, schwach) (2,55)] ähnelt dem der substituierten 1-Benzothiepine^[2a]. Das ¹H-NMR-Spektrum [100 MHz (CDCl₃), TMS intern, –20°C: δ=5,90 (2-H), 6,34–6,56 (3-H, 4-H), 7,09 (5-H), 7,15–7,50 (4 arom. H)] wurde aufgrund der Tatsache zugeordnet, daß 2-H stärker abgeschirmt ist als 3-H^[2a]. [3,4-D₂]-1-Benzothiepin (1a), aus (2a) erhalten^[5e], zeigt außer dem Multiplett der aromatischen Protonen (δ=7,05–7,40) zwei gleich intensive, breite Singulets (1H) bei δ=5,85 und 7,00.

(1) läßt sich in Äthanol an einer größeren Menge Palladium/Kohle zu 2,3,4,5-Tetrahydro-1-benzothiepin hydrieren, das mit einer authentischen Probe übereinstimmt^[8]. Beim Erwärmen von (1) in CCl₄ bilden sich Naphthalin und Schwefel mit einer (NMR-spektroskopisch bestimmten) Halbwertszeit von 80 min bei 40°C.

Die Behandlung von (1) mit m-Chlorperbenzoesäure in CH₂Cl₂ bei –20°C ergab 1-Benzothiepin-1,1-dioxid in 87% Ausbeute, Fp=138–139°C (^[8]: 140–141°C). ¹H-NMR: δ=6,6–7,1 (m, 3H), 7,4–7,9 (m, 4H) und 8,1–8,4 (m, 1H). Durch Bestrahlen von (1) in THF (450-W-Hochdruck-Quecksilberlampe, Pyrexfilter, 4 h bei 0°C) entstand das bekannte Valenzisomere (3)^[5e] neben etwas Naphthalin. (3) bildet sich auch aus (2) durch Bestrahlung oder unter AgClO₄-Katalyse^[5e].

Eingegangen am 27. November 1973 [Z 966]

[1] L. A. Paquette in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York 1969, Vol. 1, Kap. 5.

[2] a) H. Hofmann, B. Meyer u. P. Hofmann, Angew. Chem. 84, 477 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 423 (1972); b) H. Hofmann u. H. Westernacher, Chem. Ber. 102, 205 (1969); c) D. N. Reinholdt u. C. G. Kouwenhoven, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1232; d) V. J. Traynelis in A. Weissberger u. E. C. Taylor: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Wiley-Interscience, New York 1972, Vol. 26, Kap. 11.

[3] V. J. Traynelis u. J. R. Livingston, Jr., J. Org. Chem. 29, 1092 (1964).

[4] V. J. Traynelis u. Y. Yoshikawa, Abstracts, 164. National Meeting der American Chemical Society, New York 1972, No. ORGN-56.

[5] a) I. Murata u. K. Nakasui, Tetrahedron Lett. 1973, 43; b) ibid. 1973, 1591; c) I. Murata, K. Nakasui u. H. Kume, ibid. 1973, 3401, 3405; d) I. Murata, T. Tatsuoka u. Y. Sugihara, ibid. 1973, 4261; e) ibid., im Druck.

[6] Übersicht s. D. J. Cardin, B. Cetinskaya, M. J. Doyle u. M. F. Lappert, Chem. Soc. Rev. 2, 99 (1973).

[7] Die Werte der C,H-Analyse von (1) waren korrekt.

[8] V. J. Traynelis u. R. F. Love, J. Org. Chem. 26, 2728 (1961); W. E. Truce u. J. P. Milonis, J. Amer. Chem. Soc. 74, 974 (1952).