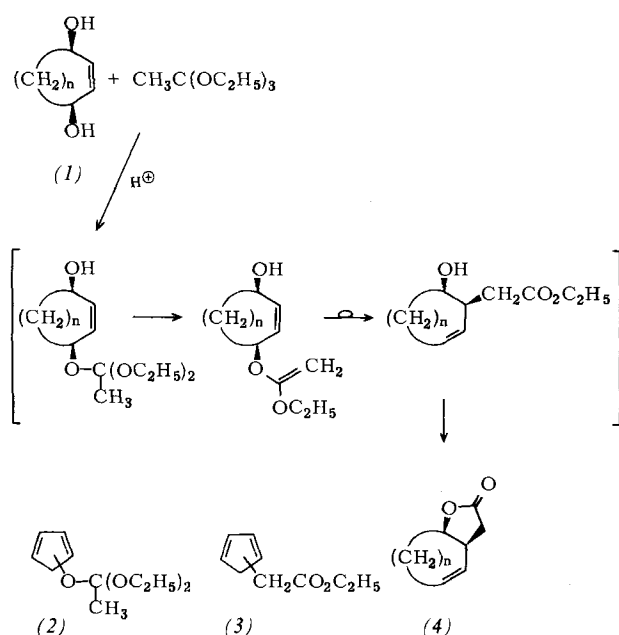


# Synthese bicyclischer $\gamma$ -Lactone aus 2-Cycloalken-1,4-diol

Von Kiyosi Kondo, Masakatsu Matsumoto und Fumio Mori<sup>[\*]</sup>

Wir haben vor kurzem berichtet, daß die Kondensation von *trans*-2-Alken-1,4-diol mit Orthocarbonsäureestern direkt zu  $\gamma$ -Lactonen mit  $\beta$ -Vinylsubstituenten führt<sup>[1]</sup>. Die Reaktion wurde jetzt auf cyclische Alkendiolo (1) übertragen und erwies sich als einfache und bequeme Methode zur Darstellung von bicyclischen  $\gamma$ -Lactonen. Eines der Produkte, (4a), ist der bekannte Vorläufer für die Synthese von Prostaglandinen und Jasmonen<sup>[2]</sup>. Die 2-Cycloalken-1,4-diole (1) lassen sich leicht durch photosensibilisierte Oxygenierung von cyclischen 1,3-Dienen und anschließende Reduktion der erhaltenen 1,4-Endoperoxide mit Thioharnstoff oder LiAlH<sub>4</sub> gewinnen.

Die durch thermische Kondensation der Diole (1a)–(1d) mit Triäthylorthoacetat in Gegenwart einer katalytischen Menge einer schwachen Säure wie Hydrochinon oder Phenol dargestellten Lactone (4a)–(4d) konnten direkt abdestilliert werden (siehe Tabelle 1). Destilliertes (4a) war nach dem NMR-Spektrum zu urteilen zwar im wesentlichen rein, doch



(a),  $n = 1$ ; (b),  $n = 2$ ; (c),  $n = 3$ ; (d),  $n = 4$

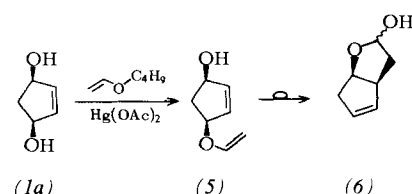
Tabelle 1. Bicyclische  $\gamma$ -Lactone (4) aus Diolen (1). Als Katalysator diente Hydrochinon.

	Reaktionsbedingungen		Ausb.	IR (Film)	Kp
	t [h]	T [°C]	[%]	[cm <sup>-1</sup> ]	[°C/Torr]
(4a)	6	140–150	85	1780	74/0.3
(4b)	6	140–150	85	1775	78/0.16
(4c)	8	140–150	83	1775	95/0.28
(4d)	18	150–160	43	1780	103/0.22

[\*] Dr. K. Kondo und Dr. M. Matsumoto  
Sagami Chemical Research Center, Nishi-Onnuma 4-4-1,  
Sagamihara, Kanagawa, 229 (Japan)  
Dr. F. Mori  
Central Research Laboratory, Kuraray Co. Ltd.,  
Sakazu, Kurashiki, Okayama, 710 (Japan)

ließen sich bei sorgfältiger GC-MS-Analyse die Cyclopentadiene (2) und (3) nachweisen.

Die analoge Claisen-Umlagerung mit anschließender Cyclisierung kann auch mit dem Vinyläther (5) durchgeführt werden<sup>[3]</sup>. Beim Erhitzen von (5) in Xylol unter Argon erhielten wir nach 4 h das bicyclische  $\gamma$ -Lactol 2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-ol (6) direkt in 63% Ausbeute;  $K_p = 49^\circ\text{C}/0.15$  Torr (44–45°C/0.01 Torr<sup>[2c]</sup>).



## 2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on (4a)

3.0 g (30 mmol) *cis*-2-Cyclopenten-1,4-diol (1a), 11.3 g (70 mmol) Triäthylorthoacetat und 0.33 g (3 mmol) Hydrochinon wurden (unter kontinuierlicher Entfernung des entstehenden Alkohols) 6 h auf 140–150°C erhitzt. Bei der fraktionierenden Destillation unter vermindertem Druck ging zuerst unumgesetzter Orthoester, danach bicyclisches  $\gamma$ -Lacton (4a) über (3.08 g, 85%);  $K_p = 74^\circ\text{C}/0.3$  Torr (70–71°C/0.2 Torr<sup>[2c]</sup>).

Eingegangen am 23. September 1974 [Z 122]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 29783-26-4 / (1b): 53762-85-9 / (1c): 53762-86-0 /  
(1d): 37996-40-0 / (4a): 26054-46-6 / (4b): 34896-02-1 /  
(4c): 53762-87-1 / (4d): 53783-45-2 / (5): 53762-88-2 /  
(6): 34636-26-1 / Triäthylorthoacetat: 78-39-7.

[1] K. Kondo u. F. Mori, Chem. Lett. 1974, 741.

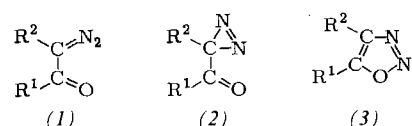
[2] a) E. J. Corey u. R. Noyori, Tetrahedron Lett. 1970, 311; b) E. J. Corey u. T. Ravindranathan, ibid. 1971, 4753; c) P. A. Grieco, J. Org. Chem. 37, 2363 (1972); d) E. J. Corey u. J. Mann, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6832 (1973); e) J. J. Partridge, N. K. Chadha u. M. R. Uskokovic, ibid. 95, 7171 (1973); f) E. J. Corey u. B. B. Snider, Tetrahedron Lett. 1973, 3091.

[3] 2 h Erhitzen von (1a) in *n*-Butyl-vinyl-äther in Gegenwart katalytischer Mengen Quecksilber(II)-acetat ergab den Monovinyläther (5) (91%) und den Divinyläther (9%), Gesamtausbeute 80%. (5) konnte leicht durch Säulenchromatographie an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktivitätsstufe IV) abgetrennt werden.

## Diazirine als photochrome Valenzisomere von $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Erika Voigt und Herbert Meier<sup>[\*]</sup>

Zu den  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen (1) gehören als cyclische Valenzisomere die Diazirine (2) und die 1,2,3-Oxadiazole



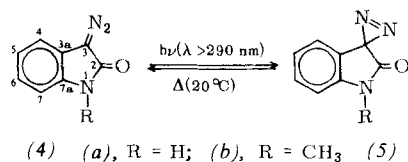
(3). Während Heterocyclen vom Typ (3) bisher unbekannt sind, existieren viele alkyl- oder arylsubstituierte Diazirine<sup>[1]</sup>.

[\*] Univ.-Doz. Dr. H. Meier und E. Voigt  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle

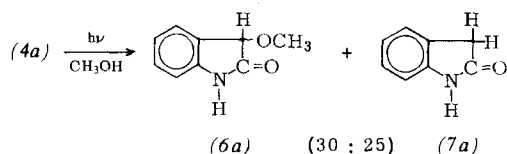
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Diazo-carbonylverbindungen, die im allgemeinen thermodynamisch stabiler als gewöhnliche aliphatische Diazoverbindungen sind, erniedrigt sich die Beständigkeit der Diazirine durch Pseudokonjugation des Dreirings mit einer Carbonylfunktion. So beträgt die Halbwertszeit der Stickstoffabspaltung aus 1-Oxo-spiro[cyclohexan-2,3'-diazirin] bei Raumtemperatur rund eine Stunde<sup>[1-3]</sup>.

Die leichte thermische oder photochemische Stickstoffabspaltung aus (1) und (2) läßt für die Valenzisomerisierung  $(1) \rightleftharpoons (2)$  einen begrenzten experimentellen Spielraum erwarten. Ihre Realisierung ist uns erstmals am Beispiel des thermisch reversiblen, photochromen Systems 2-Oxo-3-diazo-indolin (4)/2-Oxo-spiro[indolin-3,3'-diazirin] (5) gelungen;  $E_a = 27 \text{ kcal/mol}$ .



Die Belichtung von (4a)<sup>[4-6]</sup> in Methanol führt unter Stickstoff-Eliminierung über die Carbenstufe zu den Hauptprodukten 3-Methoxy-oxindol (6a) und Oxindol (7a).



Unterbricht man die Reaktion frühzeitig, so läßt sich säulen-chromatographisch ein Produkt isolieren, das selbst photolabil ist. Die blaßgelben bis farblosen Kristalle wandeln sich beim Stehen in reiner Form oder in Lösung schon bei Raumtemperatur in die rote Ausgangsverbindung (4a) um.

Nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung muß es sich bei den Kristallen um ein Isomeres von (4a) handeln. Aus den spektroskopischen Daten folgt eindeutig die Struktur (5a). Die Verbindung (4b) verhält sich analog.

Tabelle 1. Charakteristische Valenzschwingungen von (4a) und (5a),  $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ .

	$>\text{N}-\text{H}$	$-\text{N}\equiv\text{N}-$	$-\text{N}=\text{N}-$	$>\text{C}=\text{O}$
in KBr				
(4a)	3100	2085	—	1670
(5a)	3180	—	1630	1740/1690
in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				
(4a)	3430/3180	2110	—	1685
(5a)	3380, 3145	—	1620	1720

Die UV-Spektren von (4a) und (5a) unterscheiden sich vor allem durch das Fehlen des langwelligsten, die rote Farbe bedingenden Übergangs ( $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 21.3$ )) der Diazoverbindung (4a) im Spektrum von (5a). Bei der vollständigen Rückisomerisierung  $(5a) \rightarrow (4a)$  lassen sich drei isosbestische Punkte beobachten. Die charakteristischen IR-Banden von (4a) und (5a) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten von (4a) und (5a) werden in Abb. 1 verglichen.

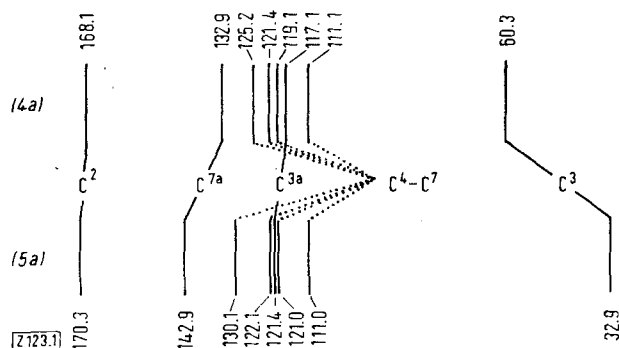


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Signale von 2-Oxo-3-diazo-indolin (4a) und 2-Oxo-spiro[indolin-3,3'-diazirin] (5a). Angaben in ppm bezogen auf TMS als Standard.

Eingegangen am 7. Oktober 1974 [Z 123]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 3265-29-0 / (5a): 53762-89-3.

[1] E. Schmitz: Dreiringe mit zwei Heteroatomen. Springer, Berlin 1967, S. 114ff.

[2] E. Schmitz, A. Stark u. Ch. Horig, Chem. Ber. 98, 2509 (1965).

[3] E. Schmitz, XIII. IUPAC-Kongreß, Boston 1971, Vol. 2, S. 283ff.

[4] E. J. Moriconi u. J. J. Murray, J. Org. Chem. 29, 3577 (1964).

[5] G. Lowe u. J. Parker, Chem. Commun. 1971, 1135.

[6] R. A. Franich, G. Lowe u. J. Parker, J. C. S. Perkin I 1972, 2034.

## Die Dimerisierung von Propylen zu linearen Hexenen

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Eine homogene Katalysatorlösung aus Pentandionatopalladium, einem tertiären Phosphan und Äthylaluminiumdichlorid in 1,2-Dichloräthan dimerisiert Propylen selektiv (bis zu 95 %) zu linearen Hexenen, wenn auch mit relativ niedriger Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 1). Der Ersatz des Phosphans durch ein Phosphit erhöht zwar die Geschwindigkeit, setzt aber die Selektivität stark herab. Wie bei allen Systemen, die eine Lewis-Säure wie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> enthalten, muß unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Andernfalls entstehen hochaktive kationische Spezies, die zur Polymerisation des Propylens führen.

Tabelle 1. Dimerisierung von Propylen mit Pd/Al-Katalysatoren in Gegenwart von phosphorhaltigen Zusätzen. [Pd(acac)<sub>2</sub>] =  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; [EtAlCl<sub>2</sub>] =  $22 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; [P]/[Pd] = 2; [Propylen] = 1.3 mol/l; T = 20 °C; t = 3 h.

P-Verb.	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
		lineare Hexene	Methylpentene	Dimethylbutene
Bu <sub>3</sub> P	4	95.1	4.9	—
Ph <sub>3</sub> P	4	81.8	18.2	—
(PhO) <sub>3</sub> P	12	23.6	68.2	8.2

Für die Dimerisierung von Propylen an einem Übergangsmetallzentrum M sind vier Reaktionsmöglichkeiten denkbar, die von der Orientierung des Monomeren in den beiden Insertionsschritten abhängen (Schema 1).

Der erste Schritt ist reversibel, da die  $\beta$ -H-Abstraktion wieder ein Metallhydrid und Propylen ergibt. Der zweite Schritt ist irreversibel; die  $\beta$ -H-Abstraktion führt in diesem Stadium zum Dimeren und einem Metallhydrid, das die kinetische Kette fortsetzt.

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S. A.  
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)