

Notiz über die Säurekatalysierte Umwandlung von 7a-Methyl-5,6,7,7a-tetrahydroindan-1,5-dion in 1-Methylbrexan-4,9-dion

Makoto KOBAYASHI, Takashi MINAMI, und Takeshi MATSUMOTO*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060

(Eingegangen November 20, 1978)

Synopsis. Beim Erhitzen in HCO_2H mit Mineralsäure wurde 7a-Methyl-5, 6, 7, 7a-tetrahydroindan-1, 5-dion sauer katalysiert in 1-Methylbrexan-4,9-dion umgewandelt. Ein Zwischenprodukt, 7a-Methylhexahydro-2-inden-1,5-dion konnte gaschromatographisch abgetrennt werden.

Wir haben schon berichtet, dass α -(3-Chlor-2-butenyl)ketone wie **1** unter Rückfluss in HCO_2H in Anwesenheit von Mineralsäure 2-Cyclohexenon-Derivate liefern.¹⁾ Unter diesen Bedingungen der modifizierten Wichterle-Reaktion wurde aus **1** 7a-Methyl-5,6,7,7a-tetrahydroindan-1,5-dion (**2**) in mässiger Ausbeute erhalten, wobei 1-Methylbrexan-4,9-dion (**4**) (1-Methyltricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonan-4,9-dion) als Nebenprodukt entstand, dessen Konstitution ohne Diskussion bereits erwähnt wurde.^{1b)} Aus der weiteren Untersuchung zeigte sich, dass **4** nicht direkt aus **1**, sondern aus **2** durch die sauer katalysierte Umwandlung entsteht. Hier beschreiben wir eingehend die spektroskopisch aufgeklärte Konstitution von **4** sowie einem Zwischenprodukt, das gaschromatographisch in geringer Ausbeute isoliert wurde.

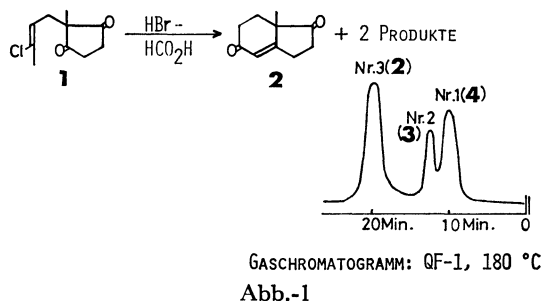


Abb. 1

Im analytischen Gaschromatogramm des durch die Behandlung von **1** mit $\text{HBr-HCO}_2\text{H}$ erhaltenen Rohproduktes erschienen 3 Peaks (Abb. 1). Die GC-MS-Messung zeigte, dass alle diese Substanzen das selbe Molekulargewicht (M^+ 164) besitzen. Es wurde durch Vergleich mit der authentischen Probe festgestellt, dass der dritte Peak mit der längsten Retentionszeit dem erwünschten Produkt **2** entspricht. Durch Säulenchromatographie an SiO_2 wurde das Rohprodukt vorsichtig abgetrennt und die dem Peak Nr. 1 entsprechende Substanz **4** wurde in 10%-iger Ausbeute rein isoliert. Die Analyse zeigte eine Molekularformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Im IR-Spektrum erscheint eine charakteristische Band für gesättigtes 5-gliedriges Keton (1740 cm^{-1}). Ausserdem war kein besonderes Band für $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, Hydroxy-, Ester-, sowie Ethergruppen zu beobachten. Dies zeigt, dass zwei Sauerstoffatome an zwei Cyclopentanringen vorliegen. Im NMR-Spektrum waren erkennbar: ein Singulett für

eine anguläre Methylgruppe bei 1.18 ppm, ein Dublett (1H) mit $J=15\text{ Hz}$ bei 1.36 ppm, ein doppeltes Dublett (1H) mit $J=6$ und 15 Hz bei 1.85 ppm, ein breites Singulett (5H) bei 2.35 ppm und ein Multiplett (2H) bei 2.65 ppm. Durch Einstrahlen bei 2.65 ppm geht das doppelte Dublett bei 1.85 ppm in ein Dublett mit $J=15\text{ Hz}$ über. Diese Daten weisen auf das Vorliegen der Teilkonstitutionen A, B, C, und D hin (Abb. 2).

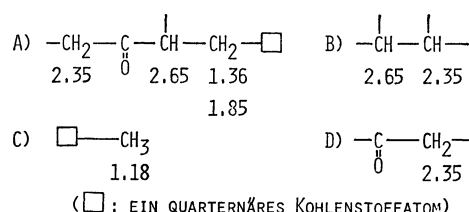


Abb. 2

Wie schon erwähnt, enthält diese Substanz 10 Kohlenstoffatome. Da in den Teilkonstitutionen A—D insgesamt 11 Kohlenstoffatome vorliegen, so müssen die Zeichen \square in A und C das gleiche Kohlenstoffatom darstellen. Daraus folgt, dass die Verbindung **4** ein tricyclisches Molekül mit zwei Cyclopentanringen ist. Aufgrund dieser spektroskopischen Befunde und der mechanistischen Überlegung sowie Annahme, dass **4** ein Folgeprodukt von **2** sein sollte, folgt für diese

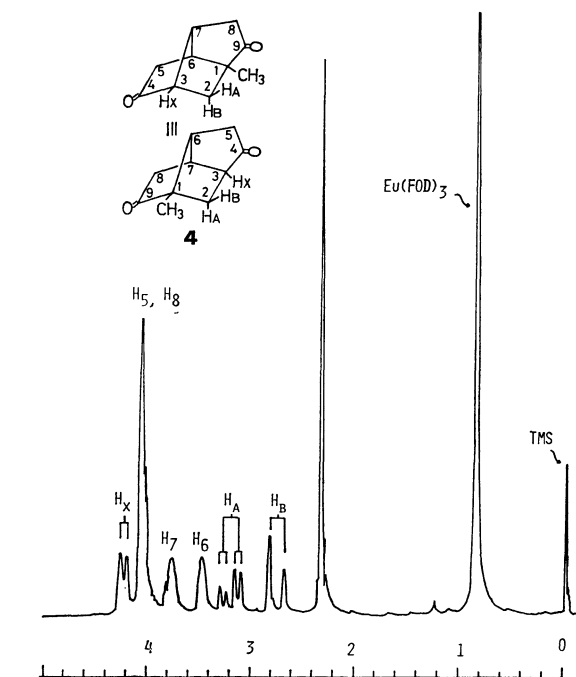


Abb. 3 Ein mit $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ [15 mol %] verschobenes NMR-Spektrum von **4**.

Substanz die Konstitution eines 1-Methylbrexan-4,9-dions (**4**).²⁾ Die nicht beobachtete Kopplungskonstante J_{BX} wird dadurch erklärt, dass das H_B -Atom am C-2 zum H_X -Atom am C-3 in einem Winkel $\approx 90^\circ$ steht. Das Molekülmodell zeigte, dass die beide Winkel $\angle H_{8\alpha}C_8H_{8\beta}$ und $\angle H_{5\alpha}C_5H_{5\beta}$ durch die Carbonylgruppen halbiert werden. Im Einklang damit bleiben diese Methylenprotonen im mit $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ (Tris(heptafluorbutanoyl)valoylmethan)europium verschobene NMR-Spektrum auch fast äquivalent (Abb. 3). In der demethylierten analogen Verbindung von **4** sollten die Protonen H_A und H_B bzw. H_6 und H_7 äquivalent sein.³⁾ Bei **4** ist die Symmetrie durch die Methylgruppe am C-1 erniedrigt. Wegen deren C-CH₃ Bindungsanisotropie sind die H_B und H_6 -Protonen zu höherem Feld verschoben als H_A - und H_7 -Protonen.

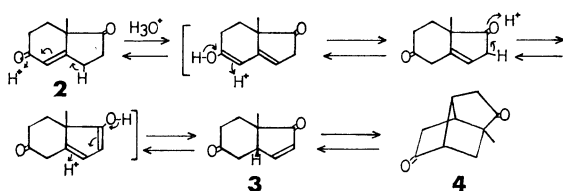


Abb.-4

Ein denkbarer Bildungsmechanismus von **4** ist in Abb.-4 wiedergegeben.⁴⁾ **1** wurde zuerst mit $\text{HBr-HCO}_2\text{H}$ zum **2** cyclisiert, das unter der Umwandlung der Doppelbindung zum **3** isomerisiert. **3** liess sich durch sauer katalysierte intramolekulare Michael-Reaktion weiter in **4** umwandeln. Das oben angenommene Reaktionsbild konnte in der Tat bestätigt werden. Die Behandlung von **2** in HCO_2H mit HBr ergab auch **4** in einer Ausbeute von 6% neben polymeren Produkten. Das Gaschromatogramm war identisch mit dem in Abb. 1 gezeigten. Es wurde dann versucht, die dem Peak Nr. 2 entsprechende Substanz **3** abzutrennen. Diese konnte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert werden. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein Singulett für eine anguläre Methylgruppe bei 1.24 ppm, ein Singulett (1H) mit Feinstruktur bei 2.99 ppm und zwei doppelte Dubletts bei 6.25 ppm (1H, $J=1.5$, 6 Hz) bzw. 7.52 (1H, $J=2$, 6 Hz). Durch Einstrahlen bei 7.52 ppm geht das Signal bei 6.25 ppm in ein Dublett mit $J=1.5$ Hz über. Demgemäss wurden die zwei doppelten Dubletts dem AB-Teil eines ABX-Systems zugeordnet. Entsprechend erscheint im IR-Spektrum die Absorption der α,β -ungesättigten Carbonylgruppe bei 1710 cm^{-1} . Der Substanz könnte somit die Konstitution von *cis*-7a-Methylhexahydro-2-inden-1,5-dion (**3**) zugewiesen werden, die auch durch den

Basis-Peak des MS-Spektrums bei m/e 55 ($\text{O}^+=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) bekräftigt wird.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: JASCO IR-S; NMR-Spektren: Hitachi R-20B bzw. JEOL PS-100 (interner Standard; TMS=0 ppm); MS-Spektren: Hitachi RMU-6E bzw. RMS-4; Gaschromatographie: Hitachi 063 (analytisch) und AEROGRAF 700 (präparativ).

1-Methylbrexan-4,9-dion (4). a): Eine Lösung von 1.89 g **1** in 100 ml HCO_2H wurde mit 10 ml 47% HBr versetzt und 1.5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen von HCO_2H wurde der Rückstand in AcOEt aufgenommen und mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an der 100-fachen Menge SiO_2 chromatographiert. AcOEt-Benzol (1:4) eluierte 150 mg (10%) **4**, und dann folgten 620 mg **2**, das als Verunreinigung **3** enthielt.

b): Eine Lösung von 164 mg **2** in 3 ml HCO_2H wurde mit 0.3 ml 47% HBr versetzt und 3 h rückfliessend erhitzt. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 10 mg **4**; Schmp. $106-108^\circ\text{C}$ (Hexan-Isopropylether); IR (Nujol): 1740 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.18 (3H, s), 1.36 (1H, d, $J=15$ Hz), 1.85 (1H, dd, $J=6, 15$ Hz), 2.35 (5H, bs), 2.65 (2H, m); MS: 164 (M^+); Gef: C, 72.90; H, 7.39%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 73.14; H, 7.37%.

cis-7a-Methylhexahydro-2-inden-1,5-dion (3). Die Mutterlauge von **2** wurde an SiO_2 chromatographiert und man erhielt eine Fraktion, die **3** relativ viel enthält. Dann wurde das Gemisch von **2** und **3** gaschromatographisch (DGSP, bei 150°C) abgetrennt. Man isolierte 20 mg **3** (1.2% aus 2 g **1**); Schmp. $84.5-86^\circ\text{C}$; IR (CHCl_3): 1710, 1675, 1595 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.24 (3H, s), 2.99 (1H, bs), 6.25 (1H, dd, $J=1.5, 6$ Hz), 7.52 (1H, dd, $J=2, 6$ Hz); MS: 164 (M^+); Gef: C, 73.20; H, 7.42%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 73.14; H, 7.37%.

Literatur

- 1) a) M. Kobayashi und T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **1973**, 957. b) M. Kobayashi und T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2978 (1979).
- 2) A. Nickon, H. Kwanski, T. Swartz, R. O. Williams, und J. B. DiGiorgio, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1613, 1615 (1955); A. Nickon, F-chih Huang, R. Weglein, K. Matsuo, und H. Yagi, *ibid.*, **96**, 5264 (1974); A. Nickon, D. F. Corey, G. D. Pandit, und J. J. Frank, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3681; R. S. Bly, P. K. Bly, J. B. Hamilton, J. N. C. Hsu, und P. K. Lillis, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 204, 216 (1977).
- 3) NMR-Spektrum von Brexan; G. Brieger, und D. R. Anderson, *J. Org. Chem.*, **36**, 243 (1970).
- 4) Eine ähnliche Isomerisierung; D. J. Collins und C. W. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, **30**, 443 (1977).