

EMANUEL VOGEL und ERNST-GEORG WYES*)

Cyclopentadienon-äthylenacetal

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 4. Mai 1965)

Das aus dem Cyclopentadienon-Dimeren 3 und Äthylenglykol entstehende Monoacetal 4 wird durch Pyrolyse unter Eliminierung von Kohlenmonoxyd quantitativ in das Acetal 6 des *cis*-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-ons-(1) umgewandelt. 6 liefert mit Acetylendicarbonsäureester das Addukt 13, das bei 160° nach Alder-Rickert in Cyclopentadienon-äthylenacetal (2) und Phthalsäureester zerfällt. Cyclopentadienon-äthylenacetal ist wider Erwarten äußerst unbeständig und konnte nur in Form seines Dimeren 14 gefaßt werden. Zersetzt man 13 aber in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid, so läßt sich 2 unter Bildung eines 7-Keto-norbornen-Derivats (15) abfangen.

Das in monomerer Form bisher nicht isolierte Cyclopentadienon (1)¹⁻³⁾ stellt eine potentiell wertvolle Ausgangssubstanz dar für die Synthese zahlreicher bi- und tricyclischer Kohlenstoff-Ringverbindungen, insbesondere von auf anderem Wege nur schwer zugänglichen Bicyclo[2.2.1]hepten-Derivaten mit einer Ketogruppe in 7-Stel-



1



2

lung. Der praktischen Verwendung von 1 sind jedoch durch die Tendenz des Ketons, schon unterhalb 0° unter Bildung von 3 sehr schnell zu dimerisieren, enge Grenzen gesetzt. So erhält man bei der Reaktion von in situ erzeugtem Cyclopentadienon mit einem Überschuß selbst sehr reaktiver dienophiler Komponenten hauptsächlich das Dimere 3 und allenfalls geringe Mengen der gewünschten Addukte³⁾. Da 3 beim Erhitzen leichter Kohlenmonoxyd abspaltet als es in das Monomere dissoziiert, entfällt auch die Möglichkeit, Cyclopentadienon aus einem thermischen Monomer-Dimer-Gleichgewicht mittels Dienophilen abzufangen.

Angesichts der Schwierigkeit, Cyclopentadienon bei Diels-Alder-Reaktionen gezielt einsetzen zu können, liegt der Gedanke nahe, die Ketogruppe in 1 durch Acetalisierung zu maskieren⁴⁾. Man darf annehmen, daß der Übergang vom Cyclopentadienon zu dessen Acetalen, wie z. B. dem Äthylenacetal 2, die für synthetische Zwecke erstrebte Schwächung der Reaktivität zur Folge hat.

*) Über einen Teil dieser Arbeit wurde bereits kurz berichtet; vgl. E. Vogel und E.-G. Wyes, Angew. Chem. 74, 489 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 404 (1962).

1) K. Alder und F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954).

2) C. H. De Puy, M. Isaks und K. L. Eilers, Chem. and Ind. 1961, 429; C. H. De Puy, M. Isaks, K. L. Eilers und G. F. Morris, J. org. Chemistry 29, 3503 (1964).

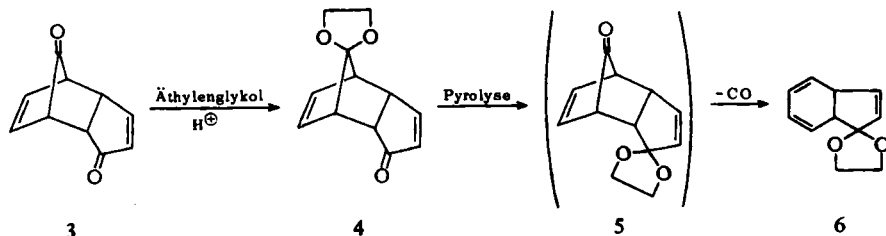
3) K. Hafner und K. Golasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961).

4) In diesem Zusammenhang sei die kürzlich von P. G. Gassman und P. G. Pape beschriebene Umwandlung von 1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dimethoxy-cyclopentadien in 7-Keto-norbornen angeführt, Tetrahedron Letters [London] 1963, 9; J. org. Chemistry 29, 160 (1964).

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON CYCLOPENTADIENON-ÄTHYLENACETAL

Eine einfache Methode zur Darstellung von Acetalen des Cyclopentadienons bestünde in der Umwandlung des relativ leicht erhältlichen Cyclopentadienon-Dimeren **3** in ein Bis-acetal und dessen nachfolgender thermischer Spaltung.

Es schien zweckmäßig, die Acetalisierung der beiden Carbonylgruppen in **3** zunächst mit Orthoameisensäure-methyl- und -äthylester in Gegenwart von Säuren oder Ammoniumsalzen als Katalysatoren zu versuchen⁵⁾. Trotz Variation der Bedingungen konnten mit diesen Acetalisierungsagentien keine definierten Produkte gewonnen werden. Dagegen lieferte **3** bei Verwendung von überschüssigem Äthylenglykol und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure^{6,7)} mit 84-proz. Ausbeute ein Acetalisierungsprodukt vom Schmp. 94–95°. Laut Elementaranalyse und IR-Spektrum liegt in dieser Verbindung nicht das gesuchte Bis-äthylenacetal vor, sondern lediglich das Monoacetal **4**. Daß die Acetalisierung am Brückencarbonyl eintrat, folgt eindeutig aus dem Verschwinden der höherfrequenten der beiden infraroten Carbonylbänden im Cyclopentadienon-Dimeren bei 1780 und 1708/cm. Die Bande der konjugierten Carbonylgruppe ist in **4** nach niedrigerer Frequenz (1691/cm) verschoben, was auf die mit der Acetalbildung verbundene Verminderung der Spannung im Kohlenstoffgerüst zurückzuführen sein dürfte. Eine unvorhergesehene strukturelle Veränderung im Verlauf der Acetalisierung ist auszuschließen, denn **4** ließ sich beim Erwärmen mit 5-proz. Salzsäure in wäßrigem Tetrahydrofuran in das Dimere **3** zurückverwandeln.



Nach unseren vergeblichen Bemühungen, ein Bis-acetal von **3** zu erhalten, studierten wir den pyrolytischen Zerfall des Monoacetals **4**, bei dem ebenfalls Cyclopentadienon-äthylenacetal entstehen sollte. Allerdings würde sich hierbei zugleich das reaktive Cyclopentadienon bilden. Die Isolierung des Cyclopentadienon-äthylenacetals bei dieser Reaktion ist deshalb nur gewährleistet, wenn das Keton schneller dimerisiert als es mit dem Acetal weiterreagiert.

Die bei 400° im Vakuum durchgeführte Pyrolyse von **4** ergab anstelle des erwarteten Gemisches ein einziges Produkt in fast quantitativer Ausbeute.

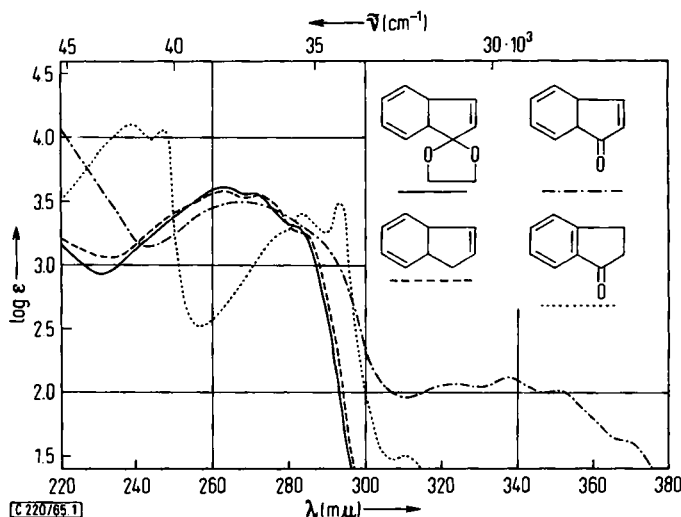
Wie die nähere Untersuchung zeigte, handelt es sich bei dieser Verbindung um das Äthylenacetal **6** des *cis*-3a,7a-Dihydro-inden-(2)-ons-(1). Für die Struktur **6** des

⁵⁾ O. Bayer in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Band VII/1, S. 420, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1954.

⁶⁾ E. J. Salmi, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1803 (1938); M. Kühn, J. prakt. Chem. **156**, 103 (1940).

⁷⁾ Zur Acetalisierung von α,β -ungesättigten Ketonen mit Äthylenglykol: J. J. Brown, R. H. Lenhard und S. Bernstein, Experientia [Basel] **18**, 309 (1962); J. W. Dean und R. G. Christiansen, J. org. Chemistry **28**, 2110 (1963); Q. R. Petersen und E. E. Sowers, ebenda **29**, 1627 (1964).

Pyrolyseprodukts spricht vor allem die Tatsache, daß sein UV-Spektrum nahezu deckungsgleich ist mit dem des bekannten *cis*-3a.7a-Dihydro-indens^{1,8)} (Abbild. 1). Auch das NMR-Spektrum, das ein Multiplett zwischen 4.0 und 4.7 τ (6 olefinische Protonen), ein breites Signal bei 6.17 τ (4 Methylenwasserstoffe der Acetalgruppe) und ein AB-System mit $\nu_A = 6.50\tau$, $\nu_B = 7.07\tau$, $J = 11$ Hz (2 tertiäre Protonen) aufweist, läßt sich mit 6 recht gut vereinbaren. Der olefinische Charakter des Produkts geht weiterhin aus dem IR-Spektrum hervor, in dem Doppelbindungsbanden bei 1623 und 1587/cm ($C=C$ -Valenzschwingungen), nicht dagegen Aromatenbanden erscheinen. Die Aussage der Spektren wird durch chemische Befunde erhärtet; so nimmt die Verbindung bei der katalytischen Hydrierung drei Moläquivalente Wasserstoff auf, während ihre stark exotherm verlaufende Verseifung Indanon-(1) liefert. Außerdem reagiert sie ähnlich dem *cis*-3a.7a-Dihydro-inden schon bei Raumtemperatur mit Maleinsäureanhydrid, wobei ein kristallines Addukt anfällt.

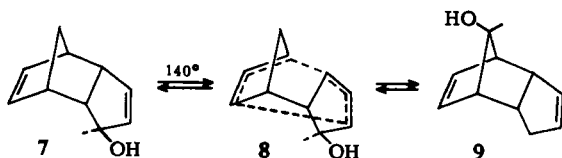


Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren (in Cyclohexan) von *cis*-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1)-äthylenacetal (6) —; *cis*-3a.7a-Dihydro-inden ———; *cis*-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1) (17) — · — · —; Indanon-(1) (18) ·····.

Auf den ersten Blick ist man geneigt, die Bildung von 6 bei der Pyrolyse von 4 auf der Grundlage eines Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus¹⁾ zu interpretieren. Die Spaltprodukte Cyclopentadienon-äthylenacetal und Cyclopentadienon würden demnach mit vertauschten Funktionen zu 5 rekombinieren, das unter den Reaktionsbedingungen die Carbonylbrücke als Kohlenmonoxyd abstößt. Unverständlich bleibt hierbei, weshalb außer 6 keine weiteren Pyrolyseprodukte entstehen. Tritt Cyclopentadienon tatsächlich als Zwischenstufe auf, so hätte bei der Leichtigkeit, mit der diese Verbindung dimerisiert, im Pyrolysat eigentlich 3 bzw. dessen Folgeprodukte auffindbar sein müssen.

⁸⁾ H. Kiefer, Dissertat. Univ. Köln 1963.

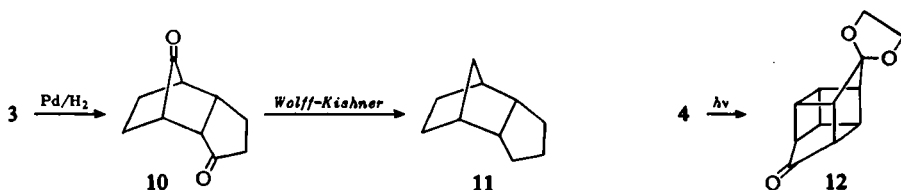
Zu einer widerspruchsslosen Deutung der Pyrolyse von **4** verhilft die Feststellung von Woodward und Katz⁹⁾, daß sich *endo*- α -1-Hydroxy-dicyclopentadien (**7**) bei 140° mit *endo*-syn-8-Hydroxy-dicyclopentadien (**9**) im Gleichgewicht befindet und sich das β -Isomere von **7** entsprechend in *endo*-anti-8-Hydroxy-dicyclopentadien umwandelt.



Für diese Umlagerungen schließen die beobachtete Stereospezifität sowie insbesondere der Nachweis, daß optische Aktivität in **7** und seinem β -Isomeren in den Produkten vollständig erhalten bleibt, einen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus aus.

Nach Woodward sind die genannten Reaktionen als Cope-Umlagerungen¹⁰⁾ aufzufassen, bei denen, wie die Formelbilder **7** bis **9** erläutern, die sterische Integrität in der Tat gewahrt wird.

Da sich der für die Cope-Umlagerung postulierte cyclische Übergangszustand im Dicyclopentadien-System nur bei der *endo*-Form ausbilden kann, mußte noch sichergestellt werden, daß das Cyclopentadienon-Dimere (**3**) und damit auch **4** *endo*-konfi-



guriert sind. Der Beweis für die *endo*-Konfiguration von **3** wurde erbracht durch katalytische Hydrierung zu dem gesättigten Diketon **10** und dessen anschließende Wolff-Kishner-Reduktion zu reinem *endo*-Tetrahydro-dicyclopentadien (**11**)¹¹⁾. Mit dieser Zuordnung steht im Einklang, daß **4** bei der Bestrahlung mit ultravioletem Licht in ein gesättigtes Photoisomeres übergeht, dem wohl die Käfigstruktur **12** zuzuschreiben ist¹²⁾.

Das Diketon **10** bildet bemerkenswerterweise ein verhältnismäßig stabiles Monohydrat¹³⁾. Von den beiden CO-Valenzschwingungen bei 1767 und 1729/cm geht hierbei diejenige mit der höheren Frequenz verloren; die Hydratisierung hat folglich an der CO-Gruppe im gespannten Bicyclo[2.2.1]heptan-System stattgefunden.

⁹⁾ R. B. Woodward und T. J. Katz, Tetrahedron [London] **5**, 70 (1959); s. auch R. C. Cookson, J. Hudec und R. O. Williams, Tetrahedron Letters [London] **1960**, Nr. 22, 29; P. Yates und P. Eaton, Tetrahedron [London] **12**, 13 (1961); K. V. Scherer jr. und L. Scerbo, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 2127; J. E. Baldwin, ebenda **1964**, 2029.

¹⁰⁾ Über die Cope-Umlagerung finden sich Zusammenfassungen bei: J. Hine, Physical Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 505, McGraw-Hill, New York 1962; E. Vogel, Angew. Chem. **74**, 829 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 1 (1963); W. v. E. Doering und W. R. Roth, ebenda **75**, 27 (1963).

¹¹⁾ Zu dem gleichen Ergebnis gelangten inzwischen P. E. Eaton und T. W. Cole jr., J. Amer. chem. Soc. **86**, 962 (1964).

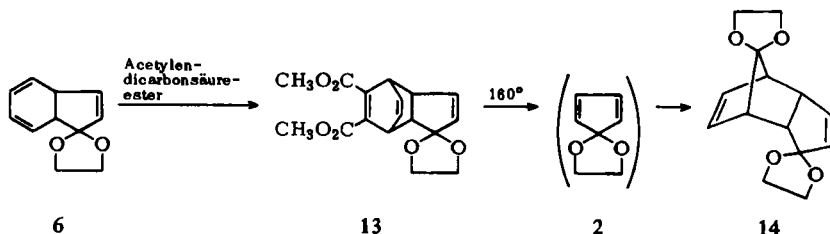
¹²⁾ R. C. Cookson, E. Crundwell und J. Hudec, Chem. and Ind. **1958**, 1003; R. C. Cookson, E. Crundwell, R. R. Hill und J. Hudec, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3062.

¹³⁾ Über ein ähnliches Beispiel von Hydratbildung in einem gespannten Fünfringketon berichteten vor kurzem H. O. House, P. P. Wickham und H. C. Müller, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3139 (1962).

Es liegt nunmehr auf der Hand, den quantitativen Verlauf der thermischen Umwandlung von **4** in **6** ebenfalls durch das Auftreten einer Cope-Umlagerung zu erklären. Für das primär entstehende Isomerisierungsprodukt **5** ist bei der Reaktionstemperatur Decarbonylierung zu erwarten, so daß als Endprodukt **6** resultiert.

Die Bildung des Acetals **6** bei der Pyrolyse von **4** erschloß einen neuen, ursprünglich nicht vorgesehenen Weg zum Cyclopentadienon-äthylenacetal, nämlich die Umsetzung von **6** mit Acetylendicarbonsäureester zu dem Dienaddukt **13** und dessen thermische Spaltung nach Alder-Rickert.

Die Anlagerung von Acetylendicarbonsäureester an **6** vollzog sich schon in der Kälte und ergab das Addukt **13** in 90-proz. Ausbeute. Zur Zersetzung von **13** genügte kurzes Erhitzen auf 160°. Dabei entstand neben Phthalsäureester eine kristalline Substanz vom Schmp. 92° (Ausb. 72%), die nach ihrem Molekulargewicht als ein Dimeres des Cyclopentadienon-äthylenacetals anzusprechen war. Der dimeren Verbindung muß die Struktur **14** zukommen, denn bei der Hydrolyse mit einem 5% HCl enthaltenden Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch wurde **3** zurückerhalten.



Zu unserer Überraschung erwies sich **14** als außerordentlich thermostabil. Noch bei 200° ließ es keinen Zerfall in das Monomere erkennen. Der Versuch, die monomere Form unter Pyrolysebedingungen mit Maleinsäureanhydrid abzufangen, hatte keinen Erfolg; die Reaktionsmischung polymerisierte.

Die Ursache für die hohe Dimerisationstendenz des Cyclopentadienon-äthylenacetals sowie einiger anderer Cyclopentadien-Derivate mit OR-Substituenten (R = aliphatischer Rest oder Acyl) in der 5-Stellung, insbesondere der Fulvenepoxyde¹⁴⁾ und des 5-Acetoxy-cyclopentadiens¹⁵⁾, ist offenbar in einem induktiven Effekt des Sauerstoffs zu suchen. Um den aktivierenden Einfluß der Acetal-Sauerstoffatome auf das Diensystem in **2** voll ermessen zu können, muß man sich vor Augen halten, daß die O-Atome ähnlich den CH₂-Gruppen im Spiro[2.4]heptadien-(1.3)¹⁶⁾ bzw. den Methylgruppen im 5.5-Dimethyl-cyclopentadien¹⁷⁾ die Annäherung eines dienophilen Partners an die Enden des konjugierten Systems sterisch behindern¹⁸⁾. In den erwähn-

¹⁴⁾ K. Alder, F. H. Flock und H. Lessenich, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

¹⁵⁾ S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4183 (1955).

¹⁶⁾ R. Ja. Lewina, N. N. Mesenzowa und O. W. Lebedew, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1097 (1955), C. **1956**, 7215; B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] **1958**, 646; K. Alder, H.-J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).

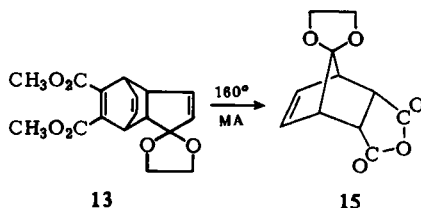
¹⁷⁾ C. F. Wilcox jr. und M. Mestrov, J. org. Chemistry **25**, 1841 (1960); R. S. Rouse und W. E. Tyler III, ebenda **26**, 3525 (1961).

¹⁸⁾ Die Abschirmung durch den Sauerstoff ist allerdings geringer zu veranschlagen, da dessen van der Waals-Radius nur 1.4 Å gegenüber 2 Å der CH₂-Gruppe beträgt; L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., S. 260, Cornell University Press, Ithaca 1960.

ten Kohlenwasserstoffen vermögen die geminalen Substituenten die Dimerisation zu unterbinden und die Geschwindigkeit der Addition von Maleinsäureanhydrid merklich herabzusetzen.

Die Isolierung von monomeren Cyclopentadienon-acetalen ist trotz der Unbeständigkeit von **2** nicht als aussichtslos zu betrachten. Wie aus Stuart-Briegleb-Modellen hervorgeht, sind beim 5.5-Dimethoxy-cyclopentadien Konstellationen, in denen die Methylgruppen unterhalb und oberhalb des Ringes angeordnet sind, besonders günstig, so daß sich in diesem Falle elektronische und sterische Substituenteneffekte möglicherweise kompensieren¹⁹⁾.

Obwohl die obigen Befunde eine synthetische Verwertung des Cyclopentadienon-äthylenacetals fragwürdig erscheinen lassen, gelingt es, das Acetal als Dienkomponente bei Diels-Alder-Reaktionen einzusetzen. Hierzu ist es erforderlich, Cyclopentadienon-äthylenacetal in situ mit einem geeigneten dienophilen Partner zur Reaktion zu bringen. So wird bei der Zersetzung des Adduktes **13** in Gegenwart eines 50-proz. Überschusses an Maleinsäureanhydrid (MA) die Dimerisation des Acetals nahezu vollständig unterdrückt; man gewinnt das Maleinsäureanhydrid-Addukt **15** von **2** in 79-proz. Ausbeute. Das NMR-Spektrum des Adduktes zeigt im Einklang mit der



Struktur **15** ein den zwei olefinischen Protonen entsprechendes Triplet bei 3.66 τ , ein von den vier tertiären Protonen herrührendes A_2X_2 -System (A- und X-Teil zentriert bei 6.29 bzw. 6.83 τ) sowie ein den Methylenwasserstoffen der Acetalgruppierung zukommendes wenig aufgespaltenes Signal bei 6.10 τ . In Analogie zur Bildung von **14** aus **2** ist es gerechtfertigt, der Verbindung die *endo*-Konfiguration zuzuordnen.

Cyclopentadienon-äthylenacetal in dimerer Form haben gleichzeitig mit uns *De Puy* und Mitarbb.²⁰⁾, ausgehend von Cyclopenten-(2)-on-äthylenacetal, synthetisiert. Die Identität dieses Dimeren mit dem hier beschriebenen Produkt wurde durch Misch-Schmelzpunkt sowie durch Vergleich der IR-Spektren bestätigt*).

cis-3a,7a-DIHYDRO-INDEN-(2)-ON-(1)

Im Verlauf dieser Arbeit prüften wir die Pyrolyse des Cyclopentadienon-Dimeren (**3**) nach, über die einander widersprechende Ergebnisse vorliegen. Nach *Hafner* und *Goliashch*³⁾ erhält man beim Erhitzen von **3** auf 240° bei Normaldruck nicht das primär

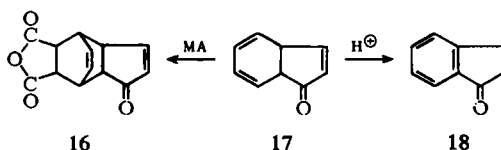
*) *Anm. b. d. Korrr.:* Über eine elegante einfache Darstellungsmethode für Cyclopentadienon-acetale berichteten inzwischen *P. E. Eaton* und *R. A. Hudson*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2796 (1965).

¹⁹⁾ Vgl. hierzu das unterschiedliche Verhalten von 1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dimethoxy-cyclopentadien und des entsprechenden Äthylenacetals, *Wen-Hsuan Chang*, *Chem. and Ind.* **1964**, 709.

²⁰⁾ *C. H. De Puy*, *B. W. Ponder* und *J. D. Fitzpatrick*, *Angew. Chem.* **74**, 489 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 404 (1962); *J. org. Chemistry* **29**, 3508 (1964).

entstehende *cis*-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1) (17), sondern dessen aromatisches Isomeres, das kristalline Indanon-(1) (18). Demgegenüber glauben *De Puy* und *Lyons*²¹⁾, 17 als stabiles flüssiges Produkt der Pyrolyse eines Anthracen-Cyclopentadienon-Adduktes gefaßt zu haben; bei dieser Reaktion ist dimeres Cyclopentadienon eine Zwischenstufe. *Hafner* weist indessen darauf hin, daß die CO-Frequenz im IR-Spektrum der von *De Puy* als 17 angesprochenen Verbindung mit der des Indanons-(1) übereinstimmt und daß die amerikanischen Autoren es daher auch mit dem aromatischen Keton zu tun hatten.

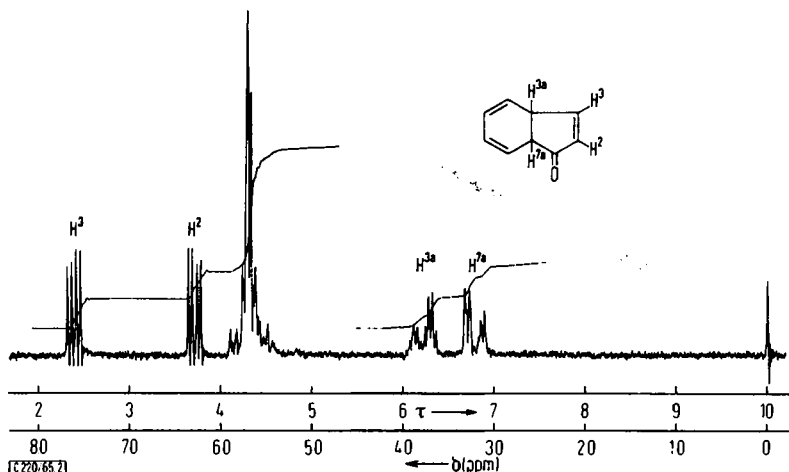
Bei unseren ersten bei 400° im Vakuum durchgeführten Pyrolyseversuchen bildete sich unter vollständiger Decarbonylierung von 3 ein flüssiges Produkt, das nach dem IR-Spektrum in der Hauptmenge ebenfalls aus Indanon-(1) bestand. Das Vorhandensein einiger zusätzlicher schwacher IR-Banden, insbesondere im Doppelbindungsreich, ließ jedoch darauf schließen, daß das Produkt von dem isomeren *cis*-3a.7a-



Dihydro-inden-(2)-on-(1) (17) begleitet war. Um die vermutlich säure-basen-katalysierte Isomerisierung von 17 zu vermeiden, wurden die weiteren Pyrolysen von 3 in einer Quarzapparatur sowie bei völligem Sauerstoffausschluß vorgenommen. Unter diesen Versuchsbedingungen gelangte man tatsächlich zu praktisch reinem *cis*-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1), das sich auch bei einer nachfolgenden Vakuumdestillation nicht mehr veränderte.

Der chemische Konstitutionsbeweis für 17 gründet sich auf seine durch Spuren von Säuren und Basen hervorgerufene Isomerisierung zum Indanon-(1) und auf seine bereits in der Kälte eintretende Reaktion mit Maleinsäureanhydrid, die mit 97-proz. Ausbeute das bekannte Dienaddukt 16³⁾ lieferte. Im IR-Spektrum des neuen Ketons liegt die Carbonylbande bei 1704/cm, also nahe der des Indanons-(1) bei 1710/cm. Außerdem treten Doppelbindungsbanden bei 1650, 1598 und 1580/cm auf, während die für Indanon-(1) typischen Banden fehlen. Das UV-Spektrum ist insofern aufschlußreich, als es von dem des aromatischen Isomeren völlig abweicht, jedoch eindeutige Verwandtschaft zum Spektrum des *cis*-3a.7a-Dihydro-indens aufweist (Abbild. 1). Die überzeugendsten spektroskopischen Argumente zugunsten der Struktur 17 steuerte schließlich das NMR-Spektrum bei (Abbild. 2). Bei niedrigstem Feld erscheint ein den olefinischen Protonen im Fünfring zuzuordnendes AB-System mit $\nu_A = 2.42\tau$ und $\nu_B = 3.74\tau$ ($J = 5.5$ Hz), dessen ursprüngliche vier Linien durch Kopplung mit einem weiteren Proton, wahrscheinlich H^{3a} , in Dublette aufgespalten sind. Eine Signalgruppe bei 4.3τ (A_2B_2 -System mit geringer relativer chemischer Verschiebung $\delta\nu$) ist auf die olefinischen Protonen im Sechsring zurückzuführen. In einem zweiten, ebenfalls erhöhte Multiplizität zeigenden AB-System mit $\nu_A = 6.23\tau$ und $\nu_B = 6.77\tau$ ($J = 10$ Hz) finden sich die beiden tertiären Protonen, wobei die Absorption bei 6.23τ wegen der stärkeren Aufspaltung dem Proton H^{3a} zukommen dürfte.

²¹⁾ C. H. De Puy und C. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. **82**, 631 (1960).



Abbild. 2. NMR-Spektrum von *cis*-3a,7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1) (17) in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Die Möglichkeit, daß *cis*-3a,7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1) mit geringen Mengen Cyclononatetraenon in valenztautomerem Gleichgewicht steht, wurde erwogen, doch ergaben sich weder chemische noch spektroskopische Anhaltspunkte für die Gegenwart des Neunring-Isomeren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen, Modell 125, die UV-Spektren mit dem Cary Recording-Spektrophotometer, Modell 14, gemessen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit dem Varian-Gerät A 60 in Deuteriochloroform (wenn nicht anders vermerkt) mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Zur Chromatographie fand Aluminiumoxyd, aktiv neutral, der Firma Merck AG., Darmstadt, Verwendung. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

endo-Dicyclopentadien-dion-(1,8) (Dimeres Cyclopentadienon) (3): Das nach Hafner und Goliasch³⁾ dargestellte Produkt wurde in benzolischer Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert; Schmp. 103–104°.

endo-Dicyclopentadien-dion-(1,8)-8-äthylenacetal (4): Zu 32.0 g (0.2 Mol) 3 in 350 ccm absol. Benzol gab man 24.8 g (0.4 Mol) Äthylenglykol und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure und erhitzte die Mischung in einer mit Wasserabscheider und magnetischem Rührer versehenen Apparatur 6 Stdn. zum Sieden. Die benzolische Phase wurde von nicht umgesetztem Glykol abgetrennt, mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zwecks Entfernung polymerer Verunreinigungen an Aluminiumoxyd (20 g) chromatographiert. Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. verblieb ein fester Rückstand, der aus absol. Äthanol umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle vom Schmp. 94–95°; Ausb. 34.4 g (84%).

IR (KBr): 1691 (C=O-Valenzschwingung), 1578/cm (C=C-Valenzschwingung); UV (in Cyclohexan): λ_{\max} 222 m μ (log ϵ 3.88).

C₁₂H₁₂O₃ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.40 H 5.74

Pyrolyse von 4 zum cis-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1)-äthylenacetal (6): Die Pyrolyseapparaturs bestand aus einem senkrecht gestellten, elektrisch beheizten Pyrex-Glasrohr (Länge 45 cm, Innendurchmesser 1.8 cm), beschickt mit Pyrex-Glasringen. Das obere Ende des Rohres war über eine heizbare Brücke mit einem Vakuumdestillationskolben verbunden; an das untere Ende schloß sich eine auf -40° gekühlte Vorlage an.

In einem typischen Versuch wurden 20 g 4 bei 400° und Ölpumpen-Vak. im Verlauf von 3 Stdn. pyrolysiert (N_2 -Atmosphäre). Der Druck in der Apparatur schwankte durch die Abspaltung von CO zwischen 0.5 und 1 Torr. Als Pyrolysat fiel eine gelbgrüne ölige Flüssigkeit an, die bei der Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne einheitlich und nunmehr farblos übergang; Sdp.₁ $81-82^{\circ}$; n_D^{20} 1.5373–1.5376. Ausb. 16.3 g (95%). Eine zur Analyse nochmals destillierte Probe zeigte bei unverändertem Siedepunkt n_D^{20} 1.5376.

IR (in Substanz): 3036 ($=C-H$ -Valenzschwingung), 1623, 1589 ($C=C$ -Valenzschwingungen), 690, 784/cm (olefinische CH -Waggingschwingungen); UV (in Cyclohexan): λ_{max} 262 (log ϵ 3.58), 270 $m\mu$. (log ϵ 3.56).

$C_{11}H_{12}O_2$ (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 74.82 H 6.64

Hydrolyse von 6: 1 g 6 trug man in eine Mischung von 10 ccm Tetrahydrofuran, 2 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure ein und erwärmte anschließend 1 Stde. auf 60° . Dann versetzte man mit 60 ccm Äther, wusch die Ätherlösung nacheinander mit Wasser und $NaHCO_3$ -Lösung und trocknete über $MgSO_4$. Das ölige Hydrolyseprodukt lieferte bei der Vak.-Destillation eine farblose Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrte; aus Pentan Kristalle vom Schmp. $38-39^{\circ}$. Nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum lag Indanon-(1) vor (Lit.-Schmp.³⁾ $40-41^{\circ}$).

Katalyt. Hydrierung von 6: 1.76 g 6 wurden in 50 ccm Essigester mit 100 mg PtO_2 als Katalysator hydriert. Nach $1/2$ Stde. (Aufnahme von 2.98 Moläquiv. Wasserstoff) kam die Reaktion zum Stillstand. Die Destillation des Hydrierungsprodukts ergab eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ $96-98^{\circ}$; n_D^{20} 1.4885. Ausb. 1.5 g (82%).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.83 H 10.08

Addition von Maleinsäureanhydrid an 6: Zu einer Lösung von 0.54 g (5.5 mMol) Maleinsäureanhydrid in 15 ccm Äther gab man 0.88 g (5.0 mMol) 6. Innerhalb von 10 Min. setzte die Ausscheidung des Adduktes ein, die nach einigen Stdn. vollständig war. Farblose Kristalle aus Äthanol/Äther (3:1) vom Schmp. $151-152^{\circ}$; Ausb. 1.13 g (82%).

IR (KBr): 1626/cm ($C=C$ -Valenzschwingung).

$C_{15}H_{14}O_5$ (274.3) Ber. C 65.69 H 5.14 Gef. C 65.67 H 5.11

13 durch Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an 6: 8.8 g (0.05 Mol) 6 und 7.1 g (0.05 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden in einem 50-ccm-Erlenmeyerkolben unter Wasserkühlung gemischt. Nach 2-tägigem Belassen bei $15-20^{\circ}$ (Wasserbad) war die Reaktionsmischung in ein hochviskoses Produkt übergegangen, das beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. $72-73^{\circ}$; Ausb. 14.4 g (90%).

IR (KBr): 1638, 1622, 1605/cm ($C=C$ -Valenzschwingungen).

$C_{17}H_{18}O_6$ (318.3) Ber. C 64.14 H 5.70 Gef. C 64.22 H 5.92

Dimeres Cyclopentadienon-äthylenacetal (14) durch Pyrolyse von 13: 10 g 13 wurden in einem 50-ccm-Destillationskolben 30 Min. auf 160° erhitzt. Danach destillierte man i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne, wobei lediglich Phthalsäure-dimethylester übergang. Im Kolben hinterblieb ein gelber fester Rückstand, der aus absol. Äthanol umkristallisiert wurde. Sublimation i. Hochvak. und nochmaliges Umlösen aus Äthanol lieferte reines 14 als farblose Kristalle vom Schmp. 92° . Ausb. 2.8 g (72%).

IR (KBr): 3150, 3075 ($\text{C}=\text{H}$ -Valenzschwingungen), 1620, 1576/cm ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen); UV: Kein Maximum oberhalb 220 m μ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.49

Gef. C 67.90 H 6.69 Mol.-Gew. 254 (osmometr. in Dioxan)

Hydrolyse von 14

a) *Vollständig*: Eine Lösung von 0.5 g 14 in 5 ccm Tetrahydrofuran versetzte man mit 1 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure und erwärmte die Mischung 7 Stdn. auf 60°. Dann wurde in 30 ccm Äther aufgenommen, mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers i. Vak. erhielt man einen kristallinen Rückstand, der in 25 ccm Benzol an Aluminiumoxyd (5 g) chromatographiert wurde. Man entfernte das Solvens wiederum i. Vak. und gewann nunmehr farblose Kristalle vom Schmp. 102°; Ausb. 230 mg (71%). Das Hydrolyseprodukt stellte *dimeres Cyclopentadienon* dar (Misch-Schmp. und IR-Spektren-Vergleich).

b) *Partiell*: Zu einer Lösung von 0.5 g 14 in 5 ccm Tetrahydrofuran gab man 0.5 ccm konz. Salzsäure und ließ die Hydrolysemischung 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Bei der Aufarbeitung wie oben wurde eine farblose Substanz vom Schmp. 94° erhalten; nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit 4; Ausb. 310 mg (75%).

15 durch *Pyrolyse von 13 in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid*: 3.18 g (0.01 Mol) 13 wurden in Gegenwart von 1.48 g (0.015 Mol) Maleinsäureanhydrid 30 Min. auf 160° erhitzt. Die erhaltene Reaktionsmischung versetzte man mit 20 ccm absol. Äther, wobei sich das bereits teilweise auskristallisierte Addukt praktisch vollständig abschied. Es wurde zur Entfernung von anhaftendem Maleinsäureanhydrid mit Äther gewaschen, dann in 30 ccm Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd (10 g) chromatographiert. Aus absol. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 148–149°; Ausb. 1.77 g (79%).

IR (KBr): 1571/cm ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (222.2) Ber. C 59.46 H 4.54

Gef. C 59.55 H 4.71 Mol.-Gew. 217 (osmometr. in Dioxan)

Katalyt. Hydrierung von 15: 1.11 g 15 wurden in 300 ccm Essigester mit 300 mg Palladium/Aktivkohle hydriert: Wasserstoff-Aufnahme 0.97 Moläquiv. Das Hydrierungsprodukt besaß nach Umkristallisation aus absol. Äthanol den Schmp. 194–195°; Ausb. 1.06 g (95%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.40 Gef. C 58.89 H 5.19

endo-Tetrahydro-dicyclopentadien-dion-(1.8) (10) durch Hydrierung von 3: 3.0 g an Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigtes 3 wurden in 100 ccm trockenem Essigester mit 300 mg Palladium/Tierkohle hydriert. Bereits nach 20 Min. war die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt fiel als blaßgelbes Öl an, das nur schwer kristallisierte. Zur Reinigung wurde es in 30 ccm Benzol an Aluminiumoxyd (10 g) chromatographiert. Nach Abdampfen des Solvens i. Vak. erhielt man ein farbloses kristallines Produkt, das aus wenig Essigester umgelöst wurde (Kühlen auf –50°); Schmp. 124–125°; Ausb. 2.8 g (91%).

IR (KBr): 1767, 1729/cm ($\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen von Brücken- und Fünfringcarbonyl).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164.2) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.12 H 7.29

Monohydrat von 10: 0.5 g 10 wurden in 5 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach Filtration der heißen Lösung ließ man abkühlen, wobei das Hydrat auskristallisierte. Es wurde über CaCl_2 (kein Vak.) getrocknet, Schmp. 118°; Ausb. 450 mg (81%).

IR (KBr): 3340, 3280 ($\text{O}-\text{H}$ -Valenzschwingungen), 1708/cm ($\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74 Gef. C 66.01 H 7.57

Wurde das *Monohydrat* in einer Trockenpistole über P_2O_5 bei $90^\circ/10$ Torr 2 Stdn. getrocknet, so gelangte man zu 10, Schmp. $123-124^\circ$, zurück. Ein Misch-Schmp. mit diesem zeigte keine Depression.

Dioxim von 10: 0.5 g 10 wurden mit 1 g *Hydroxylaminhydrochlorid* und 2 g Natriumacetat in 8 ccm Wasser 1 Stde. auf 70° erwärmt. Die beim Abkühlen ausgeschiedene Substanz wurde aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. $185-187^\circ$ (Zers.); Ausb. 500 mg (85%).

$C_{10}H_{14}N_2O_2$ (194.2) Ber. C 61.84 H 7.27 N 14.42 Gef. C 62.24 H 7.18 N 14.20

Wolff-Kishner-Reduktion von 10 zu 11: Zu 4.1 g (25 mMol) 10 gab man 8 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* und 40 ccm *Triäthylenglykol* und erhitze die Mischung 1 Stde. auf 90° . Dann wurden 40 ccm Benzol zugefügt und das Wasser im Verlauf von 6 Stdn. azeotrop abdestilliert. Nunmehr versetzte man mit 3 g KOH und steigerte die Temperatur innerhalb von 15 Stdn. auf 220° . Das hierbei erhaltene Destillat wurde nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser dreimal mit je 25 ccm Pentan extrahiert, die vereinigten Extrakte nacheinander mit 5-proz. Salzsäure, gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach Abdampfen des Pentans (über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne) blieb ein festes Produkt zurück, das aus Methanol umkristallisiert wurde; Schmp. 77° ; Ausb. 2.6 g (76%). Der Kohlenwasserstoff gab keine Schmelzpunktsdepression mit *endo-Tetrahydro-dicyclopentadien* (Schmp. 77°)²² und stimmte mit diesem im IR-Spektrum überein.

Photoisomerisierung von 4 zu 12: 2 g 4 in 250 ccm absol. Äther wurden mit einem Quarz-Brenner vom Typ Hanau HPK 125, der von einem mit Wasser gekühlten Quarzmantel umgeben war, 7 Stdn. bestrahlt. Man filtrierte die Lösung, engte auf etwa 10 ccm ein und chromatographierte an Aluminiumoxyd. Das Photoisomere schmolz nach Umkristallisieren aus wenig absol. Äther (Kühlen auf -60°) bei $58-60^\circ$; Ausb. 1.1 g (60%).

IR (KBr): $1767/cm$ ($C=O$ -Valenzschwingung). Bei $1718/cm$ findet sich noch eine Bande von geringer Intensität, deren Herkunft ungewiß ist²³. 12 erscheint im Dünnschichtchromatogramm einheitlich.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92

Gef. C 70.46 H 5.98 Mol.-Gew. 199 (osmometr. in Dioxan)

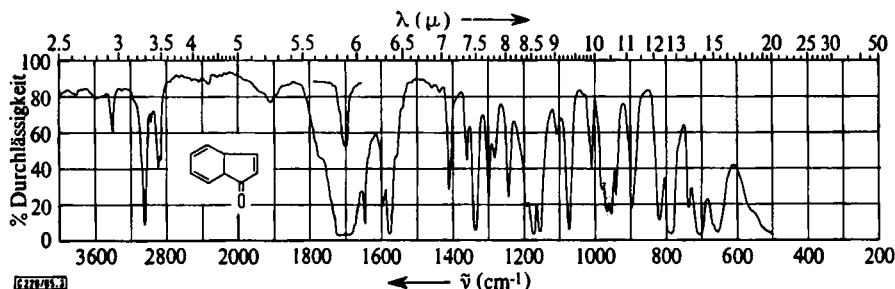
Pyrolyse von 3 zum cis-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1) (17): Zur Pyrolyse diente die bei 6 beschriebene Apparatur, in der jedoch Rohr und Destillierbrücke durch entsprechende Quarzteile ausgetauscht waren. Außerdem wurden die Pyrex-Ringe durch Quarzsplitters ersetzt. Die Vorlage war auf -40° gekühlt. 5 g αn Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigtes *dimeres Cyclopentadienon* wurden in obiger Apparatur (vor Gebrauch mit Reinst-Stickstoff gespült) bei 270° und Ölpumpenvak. im Verlauf von 2 Stdn. pyrolysiert. Die Temperatur des Bades, in dem sich der Destillationskolben befand, betrug $130-150^\circ$, während die Brücke auf 160° geheizt war. Beim Versuch stellte sich ein Druck von 0.3–0.5 Torr ein. Nach der Pyrolyse blieb im Kolben ein geringer harziger Rückstand. In der Vorlage sammelte sich ein blaßgelbes bewegliches Öl, das bei der Destillation (N_2 -Atmosphäre) über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne einheitlich als farblose Flüssigkeit überging; $Sdp_{0.5}$ $60-62^\circ$; n_D^{20} 1.5549, n_D^{25} 1.5453 (zum Vergleich: Indanon-(1) besitzt n_D^{25} 1.5653). Ausb. 3.6 g (87%).

²² K. Alder und G. Stein, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 613 (1934).

²³ Komplexe Absorption im Carbonylbereich wurde bei Ketonen mit Käfigstruktur verschiedentlich beobachtet; vgl. P. E. Eaton und T. W. Cole jr., J. Amer. chem. Soc. 86, 3157 (1964); R. Howe und S. Winstein, ebenda 87, 915 (1965); T. Fukunaga, ebenda 87, 916 (1965).

UV (in Cyclohexan): λ_{\max} 267 (log ϵ 3.50), 323 (log ϵ 2.07), 337 (log ϵ 2.12), 351 m μ (log ϵ 2.02).

C₉H₈O (132.2) Ber. C 81.80 H 6.10 Gef. C 81.59 H 6.16



Abbild. 3. IR-Spektrum (in Substanz) von *cis*-3a.7a-Dihydro-inden-(2)-on-(1) (17)

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 265° (Zers.) (nach Chromatographie an Aluminiumoxyd und Umkristallisation aus Äthanol). Keine Schmelzpunktsdepression mit dem 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *Indanons*-(1) vom Schmp. 265–266°; die Identität mit letzterem wurde außerdem durch das IR-Spektrum angezeigt.

Isomerisierung zum Indanon-(1) (18): Eine Lösung von 1 g 17 in 10 ccm Äther wurde mit 0.5 ccm konz. Salzsäure versetzt, worauf sich die Mischung leicht erwärmte und Gelbfärbung eintrat. Man ließ 1/2 Stde. bei Raumtemperatur stehen und zog dann Äther und Salzsäure i. Vak. ab. Das hierbei erhaltene feste Produkt wurde aus Pentan umgelöst; farblose Kristalle vom Schmp. 38°, Ausb. 0.87 g. Nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum handelte es sich um *Indanon* (1).

Addition von Maleinsäureanhydrid an 17 zu 16: Zu einer Lösung von 0.54 g (5.5 mMol) *Maleinsäureanhydrid* in 10 ccm Äther gab man 0.66 g (5 mMol) 17. Es begannen sich sogleich farblose Kristalle abzuschcheiden, die nach 24 Stdn. gesammelt wurden. Ausb. 1.13 g (97%) Addukt vom Schmp. 241°; keine Änderung des Schmp. nach Umkristallisation aus Äthanol/Äther (1 : 1) (Lit.-Schmp.¹⁾ 241°).

[220/65]