

Michael Hanack und Jürgen Häffner

Untersuchungen an Cyclopropanverbindungen, IX¹⁾

Cyclopropylketone durch Umlagerung von Allenverbindungen²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen³⁾

(Eingegangen am 23. August 1965)

Allenverbindungen der Struktur **1** lagern sich unter Solvolysebedingungen zu Cyclopropylketonen (**2**) um. Die Umlagerungsreaktion wird in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Reaktionen, die unter Beteiligung einer Doppelbindung zu cyclischen Produkten führen, sind in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und theoretischer Überlegungen gewesen. So können z. B. geeignete Homoallylverbindungen unter Bedingungen, bei denen es zur Bildung eines Carbonium-Ions kommt, in Cyclopropylcarbinyl- und in Cyclobutyl-derivate umgelagert werden⁴⁾. Auch wenn sich die Doppelbindung in größerer Entfernung von der sich bildenden positiven Ladung befindet, kann es zu einer intramolekularen Cyclisierung kommen, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt werden konnte⁵⁻⁸⁾.

Cyclisierungsreaktionen dieser Art sind bisher ausschließlich an Systemen studiert worden, die eine isolierte Doppelbindung in einer für die Beteiligung an einer Carbonium-Ionenreaktion günstigen Lage enthalten.

In dieser Arbeit soll dagegen über Versuche berichtet werden, Allenverbindungen der Struktur **1** zu cyclisieren. Da die π -Bindungen des Allensystems jede für sich den Charakter isolierter Doppelbindungen besitzen, sollten Allenverbindungen der Struktur **1** infolge ihrer Ähnlichkeit mit Homoallylverbindungen bei Carbonium-Ionenreaktionen zu Cyclopropanverbindungen reagieren. Unter geeigneten Bedingungen wären als Endprodukte der Umlagerung Cyclopropylketone (**2**) zu erwarten.

¹⁾ VIII. Mitteil.: M. Hanack, S. Kang, J. Häffner und K. Görler, Liebigs Ann. Chem. **690**, 98 (1965).

²⁾ Vgl. die vorläufige Mitteil.: M. Hanack und J. Häffner, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2191.

³⁾ Herrn Prof. Dr. H. Auterhoff, Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Instituts der Universität Tübingen, danken wir für die Überlassung von Arbeitsplätzen in seinem Institut.

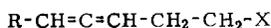
⁴⁾ Vgl. z. B. die Zusammenfassung von R. Breslow in P. de Mayo „Molecular Rearrangements“, Bd. I, S. 233, Interscience Publishers, New York 1964.

⁵⁾ S. Winstein und P. Carter, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4485 (1961).

⁶⁾ M. Hanack und W. Kaiser, Angew. Chem. **76**, 572 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 583 (1964).

⁷⁾ P. D. Bartlett, Liebigs Ann. Chem. **653**, 45 (1962).

⁸⁾ P. D. Bartlett, S. Bank, R. J. Crawford und G. H. Schmid, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1288 (1965).



1



2

- 1a:** R = H, X = OH
1b: R = H, X = Br
1c: R = H, X = OSO₂-β-naphthyl
1d: R = H, X = OSO₂-C₆H₄-CH₃(*p*)
1e: R = H, X = NH₂
1f: R = H, X = OCH₃
1g: R = CH₃, X = OH
1h: R = CH₃, X = OSO₂-β-naphthyl

- 2a:** R = CH₃
2b: R = C₂H₅

Die Untersuchung dieser Umlagerungsreaktion wurde bisher auf folgende Verbindungen der Struktur 1 beschränkt: 1-Brom-pentadien-(3.4) (**1b**), Pentadien-(3.4)-yl-β-naphthalinsulfonat (**1c**), Pentadien-(3.4)-yl-amin (**1e**) und Hexadien-(3.4)-yl-β-naphthalinsulfonat (**1h**).

Als Ausgangsprodukt zur Gewinnung der Pentadienylderivate diente das Pentadien-(3.4)-ol-(1) (**1a**). Dazu wurde Natriumacetylid mit Epichlorhydrin in flüssigem Ammoniak zum Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)⁹⁾ umgesetzt und dieses mit Lithiumaluminiumhydrid zu **1a** reduziert¹⁰⁾.

Gaschromatographisch einheitliches 1-Brom-pentadien-(3.4) (**1b**) wurde durch Umsetzung des Alkohols **1a** mit Triphenylphosphit und Brom erhalten¹¹⁾. Die Umsetzung von **1a** in konventioneller Weise mit Phosphortribromid führte nicht zu einem einheitlichen Produkt.

Die Überführung des Alkohols **1a** in das β-Naphthalinsulfonat **1c** erfolgte mit β-Naphthalinsulfochlorid in Pyridin. Durch Umsetzung von **1a** mit *p*-Toluolsulfochlorid wurde auf die gleiche Weise das Tosylat **1d** erhalten, das für die Darstellung des Pentadien-(3.4)-yl-amins (**1e**) benötigt wurde.

Dazu wurde **1d** mit Natriumazid in Dimethylformamid zum Pentadienylazid umgesetzt und dieses mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin **1e** reduziert¹²⁾.

Zur Synthese von Hexadien-(3.4)-ol-(1) (**1g**) wurde zunächst aus Propinylnatrium und Epichlorhydrin Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) hergestellt¹³⁾. Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab in guter Ausbeute **1g**. Das β-Naphthalinsulfonat (**1h**) war durch Reaktion mit β-Naphthalinsulfochlorid leicht zugänglich.

Zum Studium der Umlagerungsreaktionen der Allenderivate wurden diese in verschiedenen Lösungsmitteln in folgender Weise solvolysiert: 1-Brom-pentadien-(3.4) (**1b**) wurde 72 Stunden bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen Suspension von

⁹⁾ L. J. Haynes, J. Heilbron, E. R. H. Jones und F. Sondheimer, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1583.

¹⁰⁾ E. B. Bates, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1854.

¹¹⁾ Vgl. D. G. Coe, S. R. Landauer und H. N. Rydon, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2281; D. K. Black, S. R. Landor, A. N. Patel und P. F. Whiter, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 483.

¹²⁾ Vgl. A. K. Bose, F. J. Kistner und L. Farber, J. org. Chemistry **27**, 2925 (1962); A. Streitwieser und W. D. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5597 (1965).

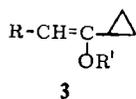
¹³⁾ A. Butenandt, E. Hecker und H. G. Zachau, Chem. Ber. **88**, 1185 (1955); J. L. H. Allan, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1862.

Silberoxid umgesetzt¹⁾. Die Naphthalinsulfonate von Pentadienol (**1c**) und Hexadienol (**1h**) wurden in Wasser/Aceton (1:1) mehrere Tage bei 60° hydrolysiert. Ein Zusatz von Calciumcarbonat verhinderte dabei die Bildung von Naphthalinsulfonsäure. **1c** wurde zusätzlich in absol. Essigsäure unter Zusatz von Natriumacetat, **1c** und **1h** in absol. Ameisensäure unter Zusatz von Natriumformiat mehrere Tage bei 60° solvolysiert. Weiterhin wurde das Naphthalinsulfonat **1c** 10 Tage bei 60° in absol. Methanol unter Zusatz von Calciumcarbonat umgesetzt. Das Pentadienylamin **1e** wurde in perchlorsaurer Lösung bei pH 4 durch Umsetzung mit Natriumnitrit desaminiert.

Die bei den Solvolysereaktionen erhaltenen Produkte wurden präparativ gaschromatographisch getrennt und ihre IR-Spektren mit denen authentischer Präparate verglichen. Tab. 1 zeigt die unter verschiedenen Solvolysebedingungen erhaltenen Produkte.

Mit Ausnahme der Methanolyse wird bei allen untersuchten Solvolysereaktionen der Pentadienyl-derivate sowie bei der Umsetzung des Pentadienylamins (**1e**) mit salpetriger Säure in wechselnden Mengen Methylcyclopropylketon (**2a**) gebildet. Die Solvolysereaktionen des Hexadienyl-naphthalinsulfonates (**1h**) ergeben Äthylcyclopropylketon (**2b**).

In Übereinstimmung mit der ursprünglichen Annahme läßt sich die beobachtete Umlagerungsreaktion mit einer Homoallylumlagerung vergleichen, wobei sich eine der Allenbindungen wie eine isolierte Doppelbindung verhält. Als Primärprodukt der Umlagerung wären bei den Hydrolysereaktionen Enole der Struktur **3** ($R' = H$) zu erwarten, die sich sofort zum Alkylcyclopropylketon **2** umlagern.

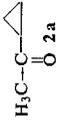
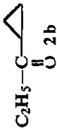


Auch die bei der Acetolyse und Formolyse vermuteten Enolester **3** ($R' = CH_3CO$ bzw. HCO) konnten nicht isoliert werden, da sie bereits bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte verseift wurden.

Wie Tab. 1 weiterhin zeigt, hängt die Produktzusammensetzung bei den Solvolysereaktionen der Allenderivate von dem zur Solvolyse verwendeten Lösungsmittel ab und entspricht damit den an acyclischen Homoallylverbindungen gemachten Beobachtungen¹⁾.

Bei Verwendung eines Lösungsmittels hoher Nucleophilie und niedriger Ionisierungsstärke kommt es nicht zu einer Umlagerungsreaktion. So ergibt die Methanolyse des Pentadienyl-naphthalinsulfonates (**1c**) durch S_N2 -Substitution überwiegend den nichtumgelagerten Pentadienylmethyläther (**1f**), wobei es nicht zur Ausbildung eines umlagerungsfähigen Kations kommt. Bei der Hydrolyse des Bromids **1b** und des Naphthalinsulfonates **1c** werden infolge der abnehmenden Nucleophilie des Lösungsmittels schon ca. 30% umgelagertes Methylcyclopropylketon (**2a**), bei der Hydrolyse des Hexadienyl-naphthalinsulfonates (**1h**) 40% Äthylcyclopropylketon (**2b**) gefunden. Die Acetolyse des Naphthalinsulfonates **1c** liefert trotz geringer Nucleophilie der Essigsäure nur 20% Methylcyclopropylketon. Auch hier wird infolge des zum Puffern verwendeten Natriumacetates die Hauptmenge des Naphthalinsulfonates durch eine S_N2 -Reaktion¹⁾ in das Pentadien-(3.4)-yl-acetat übergeführt. Die hohe Ionisierungsstärke der Ameisensäure begünstigt dagegen die Ausbildung eines um-

Tab. I. Unter verschiedenen Solvolysebedingungen aus den Allenderivaten **1b**, **c**, **e** und **h** erhaltene Produkte

Allenderivat	Solvolysebedingungen	 2a	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$	Reaktionsprodukte in %	ungesättigter Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ 1b	Wasser + Ag ₂ O, 72 Stdn. (Raumtemp.)	32	44 (1a)	7	17% nicht ungesetztes Bromid
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONs}$ *) 1c	Aceton/Wasser (1:1) + CaCO ₃ , 13 Tage, 60°	37	52 (1a)	11	
1c	Essigsäure + CH ₃ CO ₂ Na, 12 Tage, 60°	20	61 (1a -Acetat)	—	zwei nichtidentifizierte Verbindungen mit 7 und 12%
1c	Ameisensäure + HCO ₂ Na, 8 Tage, 60°	80	5 (1a -Formiat)	—	zwei nichtidentifizierte Verbindungen mit zusammen 15%
1c	Methanol + CaCO ₃ , 10 Tage, 60°	—	92 (1f)	—	3 nicht identifizierte Verbindungen mit zusammen 8%
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 1e	NaNO ₂ /HClO ₄ (pH 4)	9	43 (1a)	20	28% einer weiteren Alkoholfraktion
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONS}$ 1h	Aceton/Wasser (1:1) 7 Tage, 60°	 2b 40	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$	32	5% nicht identifiziert
1h	Ameisensäure + HCO ₂ Na, 7 Tage, 70°	51	13 (1g -Formiat)	36	

*) Ns = β-Naphthalinsulfonat.

lagerungsfähigen Kations, so daß die Formolyse des Pentadienyl-naphthalinsulfonates (**1c**) zu 80% Methylcyclopropylketon (**2a**) und die des Hexadienyl-naphthalinsulfonates (**1h**) zu 51% Äthylcyclopropylketon (**2b**) ergibt.

Zu einer nur geringen anchimeren Beteiligung der Allendoppelbindung kommt es bei der Umsetzung des Pentadienylamins (**1e**) mit salpetriger Säure, so daß neben ungesättigtem Kohlenwasserstoff, Pentadien-(3.4)-ol-(1) (**1a**) sowie einem weiteren Alkohol, vermutlich Pentadien-(3.4)-ol-(2), nur 9% **2a** entsteht. Das bei der Aminverkohchung entstehende energiereiche Carbonium-Ion („hot“ Carbonium-Ion)^{1,14} stabilisiert sich vorzugsweise durch Eliminierung eines Protons, Hydridwanderung oder direkte Substitution ohne Umlagerung.

Auf eine direkte Beteiligung der Allendoppelbindung deutet neben den Ergebnissen der Produktanalyse auch die Kinetik der Acetolyse des Pentadienyl- und Hexadienyl-naphthalinsulfonates (**1c** und **1h**). Tab. 2 zeigt die gemessenen Acetolysegeschwindigkeiten bei 60° von **1c** und **1h** sowie der Homoallylverbindungen *trans*-Penten-(3)-yl-naphthalinsulfonat und 4-Methyl-penten-(3)-yl-naphthalinsulfonat im Vergleich mit *n*-Pentyl-naphthalinsulfonat.

Tab. 2. Acetolysegeschwindigkeiten

-β-naphthalinsulfonat	$k_{60} \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)
Pentadien-(3.4)-yl- (1c)	0.49 ± 0.01
Hexadien-(3.4)-yl- (1h)	1.34 ± 0.05
<i>trans</i> -Penten-(3)-yl- ¹⁾	3.60 ± 0.17
4-Methyl-penten-(3)-yl- ¹⁾	49.7 ± 0.13
<i>n</i> -Pentyl- ¹⁾	0.14 ± 0.003

Wie die Homoallylverbindungen¹⁾ zeigen auch die Allen-naphthalinsulfonate gegenüber dem gesättigten *n*-Pentyl-naphthalinsulfonat eine erhöhte Solvolysegeschwindigkeit. **1c** reagiert 3.5 mal, **1h** 9.5 mal schneller als das *n*-Pentyl-naphthalinsulfonat. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Allen-naphthalinsulfonate deutet, wie bei den Homoallyl-naphthalinsulfonaten schon an anderer Stelle beschrieben¹⁾, auf einen Gegensatz zum *n*-Pentyl-naphthalinsulfonat teilweise nach S_N1 verlaufende Reaktion und damit auf eine direkte Beteiligung einer Allendoppelbindung am ionisierenden Schritt¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt. Den Chemischen Werken Hüls, Marl, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

¹⁴⁾ Vgl. auch J. D. Roberts, C. C. Lee und W. H. Saunders jr., J. Amer. chem. Soc. **76**, 4501 (1954); D. J. Cram und J. E. McCarty, ebenda **79**, 2866 (1957); B. M. Benjamin, N. J. Schaeffer und C. J. Collins, ebenda **79**, 6160 (1957); A. Streitwieser jr., J. org. Chemistry **22**, 861 (1957); K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3773 (1964).

Beschreibung der Versuche

Falls nicht anders angegeben, wurden die gaschromatographischen Untersuchungen mit einer 4-m-K-Säule (12% Carbowachs auf Kieselgur) mit Helium als Trägergas bei Temperaturen zwischen 100 und 140° ausgeführt.

Pentadien-(3,4)-ol-(1) (**1a**)

*Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)*⁹⁾: In einem 5-l-Reaktionsgefäß wurden 3l Ammoniak kondensiert und bei -60° nach der Methode von *Vaughn, Vogt* und *Nieuwland*¹⁵⁾ mit Eisen(III)-nitrat als Katalysator aus 138 g *Natrium* (6.0 g-Atom) fein verteiltes *Natriumamid* bereitet. Nachdem alles Natrium zugesetzt und die blaue Farbe der Lösung in grau übergegangen war, wurde *Acetylen* in raschem Strom unter heftigem Rühren eingeleitet, wobei sich *Natriumacetylid* abschied. Innerhalb von 2 Stdn. wurden dann 278 g (3.0 Mol) *Epichlorhydrin* zugetropft. Reaktionszeit 20 Stdn. bei einer Kältebad-Temp. von -50 bis -35°. Anschließend wurde mit 330 g Ammoniumchlorid vorsichtig innerhalb von 2 Stdn. zersetzt, dann das Ammoniak über Nacht abgedampft (während des Abdampfens wurde portionsweise 1l Äther zugegeben), der feste Rückstand in wenig Wasser gelöst, das Eisenhydroxid abfiltriert, mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers ergab die Destillation des Rohproduktes 94 g (38%) gaschromatographisch einheitliches *Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)*. Sdp.₁₂ 65-66°.

*Pentadien-(3,4)-ol-(1)*¹⁰⁾ (**1a**): Zu einer Suspension von 3.5 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 250 ccm absol. Äther wurden innerhalb von 2 Stdn. 12 g *Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)* (0.146 Mol) getropft und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Unter Kühlung wurde dann vorsichtig mit Wasser zersetzt, tropfenweise so lange Natronlauge zugegeben, bis sich das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid zusammenballte, dann der Äther dekantiert und der Niederschlag noch zweimal mit 50 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die nach Abdestillieren des Äthers erhaltenen 11 g Rohprodukt ergaben bei der Destillation 7.7 g (63%) gaschromatographisch einheitliches *Pentadien-(3,4)-ol-(1)* vom Sdp.₁₀ 48°.

1-Brom-pentadien-(3,4) (**1b**)¹¹⁾: Zu 12.4 g (40 mMol) *Triphenylphosphit* in 30 ccm Petroläther (30-50°) wurden unter Eiskühlung langsam 3.2 g *Brom* getropft. Nachdem die rotbraune Farbe des Broms verschwunden war, wurde innerhalb von 30 Min. eine Mischung von 3.0 g *Pentadien-(3,4)-ol-(1)* (**1a**) (35 mMol) und 2.4 g (30 mMol) absol. *Pyridin* tropfenweise zugegeben und noch 1 Sde. unter Eiskühlung und dann 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Der Petroläther wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Durch fraktionierte Destillation konnte gaschromatographisch einheitliches *Bromid 1b* vom Sdp.₁₀ 38-39° erhalten werden.

Hydrolyse unter Zusatz von Silberoxid: 2 g (13 mMol) **1b** wurden in 30 ccm Wasser suspendiert und 72 Stdn. bei Raumtemperatur mit *Silberoxid* gerührt (gewonnen aus 3.4 g (20 mMol) Silbernitrat durch Fällen mit verd. Kalilauge). Das Silberoxid wurde abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit 80 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand (0.95 g, 83%) ohne Destillation gaschromatographisch analysiert. Erhalten wurden 7% Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert), 32% *Methylcyclopropylketon* (**2a**), 17% nicht umgesetztes Bromid und 44% *Pentadien-(3,4)-ol-(1)* (**1a**) (Identifizierung durch Mischproben mit authent. Präparaten). **2a** wurde zusätzlich durch das Infrarotspektrum nach der Abtrennung durch präparative Gaschromatographie sowie durch sein Semicarbazon charakterisiert.

¹⁵⁾ *T. H. Vaughn, R. R. Vogt* und *J. A. Nieuwland*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2120 (1934).

Zu 0.55 g (5.0 mMol) *Semicarbazidhydrochlorid* und 0.8 g Kaliumacetat in wenig Wasser wurde das Hydrolyseprodukt gegeben und 30 Min. geschüttelt. In der Kälte kristallisierten gelbliche Kristalle aus, die abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp. 113–114°, Misch-Schmp. mit authent. Semicarbazon 113–114°.

Pentadien-(3.4)-yl- β -naphthalinsulfonat (1c): In 32 g absol. *Pyridin* wurden 8.4 g (0.10 Mol) **1a** gelöst, bei 0° innerhalb von 20 Min. 22.6 g (0.10 Mol) *β -Naphthalinsulfochlorid* zugegeben und das Reaktionsprodukt über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Nach Zugabe von 70 ccm Äther wurde unter Eiskühlung das überschüss. Pyridin mit verd. Salzsäure neutralisiert, die äther. Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers verblieb ein farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Um das Naphthalinsulfonat von nicht umgesetztem Alkohol zu befreien, wurde das Öl in Petroläther/Äther (1:1) gelöst und stark abgekühlt. Das sich abscheidende Öl wurde noch zweimal auf die gleiche Weise gereinigt. Das IR-Spektrum zeigte keine OH-Bande mehr, aber die für Allene charakteristische Bande bei 1950/cm. Ausb. 19 g (77%).

$C_{15}H_{14}O_3S$ (274.3) Ber. C 65.67 H 5.14 S 11.68 Gef. C 65.67 H 5.20 S 11.49

Hydrolyse: 4.1 g (15 mMol) **1c** in 100 ccm Aceton/Wasser (1:1) wurden mit 4.0 g (40 mMol) Calciumcarbonat (reinst, „Merck“) gepuffert und 13 Tage unter Rühren bei 60° gehalten. Dann wurde filtriert, das Filter mit Wasser nachgewaschen, auf 1 l verdünnt, mit Natriumchlorid gesättigt und fünfmal mit 100 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren erhielt man 2.5 g Rohprodukt, dessen gaschromatographische Analyse folgende Zusammensetzung ergab: 11% Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert), 37% *Methylcyclopropylketon (2a)*, 52% *Pentadien-(3.4)-ol-(1) (1a)* (Identifizierung durch Mischproben mit den authent. Verbindungen sowie IR-Spektren nach Trennung durch präparative Gaschromatographie).

Acetolyse: 5.48 g (20 mMol) **1c** in 100 ccm absol. *Eisessig* und 3.2 g (40 mMol) wasserfreies Natriumacetat wurden 12 Tage unter Rühren auf 60° erwärmt. Dann gab man die Mischung langsam zu einer mit Äther überschichteten Lösung von 30 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser, extrahierte die wäßr. Phase dreimal mit 50 ccm Äther, wusch die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser, trocknete sie und destillierte das Lösungsmittel ab. Im Rückstand konnte nach präparativ gaschromatographischer Trennung (6-m-K.-Säule, 100°) und Vergleich der IR-Spektren mit denen authent. Proben 20% *Methylcyclopropylketon (2a)* und 61% *Pentadien-(3.4)-yl-acetat* nachgewiesen werden. Zwei weitere Produkte (7 und 12%) wurden nicht identifiziert.

Das Acetolyseprodukt wurde anschließend mit 20-proz. *Kalilauge* 4 Stdn. bei 60° verseift und nach dem Aufarbeiten gaschromatographisch analysiert: Gefunden wurde neben **1a** nur **2a** sowie eine weitere nicht identifizierte Verbindung in geringer Konzentration.

Formolyse: 3.0 g (11 mMol) **1c** in 200 ccm absol. *Ameisensäure* und 2.0 g (30 mMol) Natriumformiat wurden 8 Tage unter Rühren bei 60° gehalten. Dann wurde mit 1 l Wasser verdünnt, mit Natriumchlorid gesättigt, mit Äther extrahiert, und die Ätherauszüge wurden bis zur neutralen Reaktion mit einer gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat destillierte man das Lösungsmittel über eine Kolonne ab und destillierte den Rückstand. Ausb. 0.7 g (80%). Die gaschromatographische Analyse ergab 80% *Methylcyclopropylketon (2a)* neben 5% *Pentadien-(3.4)-yl-formiat*. Zwei weitere Komponenten mit zusammen 15% wurden nicht identifiziert. Die Formolyseprodukte wurden mit *Lithiumaluminiumhydrid* reduziert. Gaschromatographisch fand man nur *Methylcyclopropylcarbinol* neben Spuren *Pentadien-(3.4)-ol-(1) (1a)*.

Methanolyse: 4.1 g (15 mMol) **1c** in 200 ccm absol. *Methanol* und 4.0 g (40 mMol) Calciumcarbonat wurden 10 Tage bei 60° gerührt. Dann wurde vom Calciumcarbonat abfiltriert, mit

Methanol nachgewaschen, das Filtrat mit 2 l Wasser verdünnt, sechsmal mit 50 ccm Äther extrahiert und nach Trocknen und Verdampfen des Äthers ohne Fraktionierung destilliert. Ausb. 0.85 g (57%). Das Gaschromatogramm (6-m-K-Säule, 100°) zeigte, daß zu 92% *Pentadien-(3.4)-yl-methyläther* (**1f**) entstanden war. Dessen IR-Spektrum stimmte überein mit dem des synthetisierten Äthers. Drei weitere Produkte mit zusammen 8% wurden nicht identifiziert.

Pentadien-(3.4)-yl-methyläther (**1f**): 1.5 g (18 mMol) *Pentadien-(3.4)-ol-(1)* (**1a**) in 30 ccm Äther versetzte man mit 0.5 ccm *Bortrifluorid-ätherat* und bei -5° mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung. Man erhielt 1.3 g (75%) gaschromatographisch einheitlichen *Pentadien-(3.4)-yl-methyläther* (**1f**).

IR: Ätherbande bei 1120 sowie Allenbande bei 1960/cm.

Pentadien-(3.4)-yl-amin (**1e**)

Pentadien-(3.4)-yl-p-toluolsulfonat (**1d**): 8.5 g (0.10 Mol) *Pentadien-(3.4)-ol-(1)* (**1a**) wurden mit 19.0 g (0.10 Mol) *p-Toluolsulfochlorid* in 40 g *Pyridin* umgesetzt und wie bei **1c** aufgearbeitet. Das *Tosylat* blieb ölig. Ausb. 13 g (55%).

Pentadien-(3.4)-yl-amin (**1e**): Zu 12.0 g (0.05 Mol) **1d** in 100 ccm Dimethylformamid wurde eine Lösung von 32.5 g (0.50 Mol) *Natriumazid* in 60 ccm Wasser gegeben und 6 Std. bei 50° gehalten. Die Mischung wurde mit 1 l Wasser verdünnt, fünfmal mit 50 ccm Äther extrahiert und dieser mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der gelbliche Rückstand zu einer Suspension von 5.7 g (0.15 Mol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 250 ccm Äther langsam zugetropft und noch 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde vorsichtig zuerst mit Wasser, dann mit Natronlauge versetzt, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand unter Stickstoff i. Vak. destilliert. Sdp.₁₀ 35–36°; Ausb. 1.1 g (27%). Die gaschromatographische Untersuchung (8-m-KOH-Silikonsäule, 90°) zeigte, daß sich reines **1e** gebildet hatte.

IR: Starke Allenbande 1960, NH-Rocking 850, NH-Deformation 1600, primäres Amin 3300 und 3380/cm.

Umsetzung mit salpetriger Säure: 0.5 g (6 mMol) **1e** wurden mit 10-proz. *Perchlorsäure* auf pH 4 gebracht und unter Eiskühlung und Rühren langsam eine Lösung von 0.41 g (6 mMol) *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser zugegeben. Während des Zutropfens wurde der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Perchlorsäure konstant gehalten und noch 2 Std. bei 40° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Natriumchlorid gesättigt, mehrmals mit Äther extrahiert und nach Trocknen und Verdampfen des Äthers der Rückstand direkt gaschromatographisch analysiert (4-m-K-Säule, 130°). Man erhielt 20% ungesättigten Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert), 9% *Methylcyclopropylketon* (**2a**) und 43% *Pentadien-(3.4)-ol-(1)* (**1a**). Weiterhin 28% einer Alkoholfraktion, deren niedere Retentionszeit im Gaschromatogramm auf einen sekundären Alkohol deutete.

Hexadien-(3.4)-ol-(1) (**1g**)

*Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1)*¹³⁾: In 2.5 l flüssigem Ammoniak wurde bei -60° mit 69 g (3.0 g-Atom) Natrium und Eisen(III)-nitrat als Katalysator fein verteiltes *Natriumamid* bereitet und in die graue Suspension dann unter heftigem Rühren so lange *Propin* eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch milchig weiß und zähflüssig geworden war. Man ließ noch 1 Stde. bei -50° reagieren und gab dann innerhalb einer Stde. 276 g (3.0 Mol) *Epichlorhydrin* hinzu. Bei durchschnittlich -50 bis -45° wurde 20 Std. unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Zum Zersetzen wurden 180 g Ammoniumchlorid vorsichtig zugegeben, das Ammoniak über Nacht abgedampft, der breiige Rückstand in wenig Wasser gelöst und fünfmal mit 100 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mehrmals mit ammoniakalischer

Silbernitratlösung und Wasser gewaschen, um noch vorhandenes Eisenhydroxid zu entfernen. Nach Trocknen über Natriumsulfat destillierte man das Lösungsmittel über eine Kolonne mit Kühlfinger ab. Nach mehrmaliger Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne konnte eine gaschromatographisch reine Fraktion erhalten werden (4-m-K-Säule, 160°, 50 psi). Ausb. 63 g (22%); Sdp.₇ 83–84°.

Hexadien-(3.4)-ol-(1) (**1g**): Zu einer Suspension von 4.5 g (0.12 Mol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 300 ccm Äther wurden 9.6 g (0.10 Mol) *Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1)* getropft und das Reaktionsgemisch unter Rühren 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Mit Wasser wurde zersetzt und alkalisch aufgearbeitet. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels ergab die fraktionierte Destillation i. Vak. 7.5 g (77%) gaschromatographisch einheitliches **1g** vom Sdp.₁₀ 64–65°. Das IR-Spektrum zeigte eine starke Allenbande bei 1970/cm.

p-Nitro-benzoat: Schmp. 29–30°.

C₁₃H₁₃NO₄ (274.3) Ber. C 63.15 H 5.29 N 5.66 Gef. C 63.00 H 5.19 N 6.05

Hexadien-(3.4)-yl-β-naphthalinsulfonat (**1h**): 3.15 g (32 mMol) **1g** wurden in 8 g absol. Pyridin mit 7.26 g (32 mMol) *β-Naphthalinsulfochlorid* umgesetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei 0° wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Das *Naphthalinsulfonat* blieb ölig. Ausb. 6.2 g (67%).

C₁₆H₁₆O₃S (288.4) Ber. C 65.64 H 5.59 S 11.11 Gef. C 65.38 H 5.44 S 11.21

Hydrolyse: In 80 ccm Aceton/Wasser (1:1) wurden 1.3 g (4 mMol) **1h** unter Zusatz von 2 g Calciumcarbonat 7 Tage bei 60° solvolysiert. Nach dem Aufarbeiten zeigte das Gaschromatogramm folgende Zusammensetzung: 32% ungesättigter Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert), 40% *Äthylcyclopropylketon* (**2b**), 23% *Hexadien-(3.4)-ol-(1)* (**1g**) sowie 5% einer nicht identifizierten Verbindung. Die Produkte wurden mit Hilfe authent. Vergleichssubstanzen identifiziert.

Formolyse: 1.8 g (6 mMol) **1h** wurden unter Zusatz von 1.3 g Natriumformiat 7 Tage bei 70° in absol. Ameisensäure solvolysiert und wie beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einer Mikroapparatur destilliert. Die gaschromatographische Analyse ergab: 36% ungesättigten Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert), 51% *Äthylcyclopropylketon* (**2b**) und 13% *Formiat des Hexadien-(3.4)-ols-(1)* (Identifizierung mit Hilfe authent. Vergleichssubstanzen).

Kinetik: Je 10 ccm der etwa 0.01 *m* Lösungen der reinen, frisch bereiteten *β-Naphthalinsulfonate* in absol. Eisessig wurden ohne Zusatz von Natriumacetat in Ampullen in einen auf 60 ± 0.1° eingestellten Thermostaten gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurde die entstandene *β-Naphthalinsulfonsäure* mit *n*/₂₅ Natriumacetatlösung in Eisessig potentiometrisch titriert.

Die gefundenen Solvolysekonstanten sind in Tab. 2 (S. 1081) zusammengestellt.

[410/65]