

Synthese von γ - und δ -Lactonen über radikalische CC-Verknüpfung

Bernd Giese*, Thomas Haßkerl und Ulrich Lüning

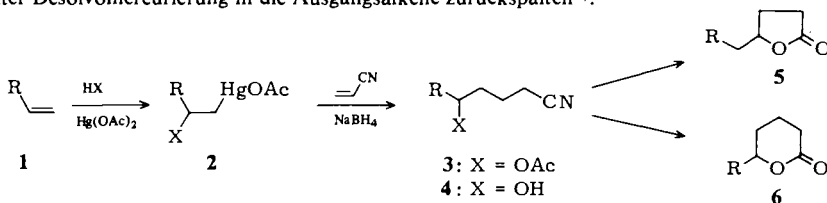
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 11. Juli 1983

Synthesis of γ - and δ -Lactones via Radical CC-Bond Formation Reaction

Lactones **5** and **6** can be synthesized *via* solvomercuration of alkenes **1** and reductive CC-bond formation with acrylonitrile.

Die γ -Lactone **5** und δ -Lactone **6** besitzen als Pheromone¹⁾ sowie als Geruchs- und Aromastoffe²⁾ interessante physiologische Eigenschaften. Durch Acetoxy- bzw. Hydroxymercurierung³⁾ von Alkenen **1**, radikalische CC-Verknüpfung⁴⁾ mit Acrylonitril und anschließende Hydrolyse von **3** bzw. **4** lassen sich die Lactone **5** bzw. **6** synthetisieren. Von entscheidender Bedeutung sind hierbei die Reaktionsbedingungen für die Reduktion der Organoquecksilbersalze **2**, die sich leicht unter Desolvomercurierung in die Ausgangsalkene zurückspalten⁵⁾.



Wir haben nun gezeigt, daß dieser Reaktionsschritt nicht nur mit $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ ⁶⁾, sondern auch mit NaBH_4 realisiert werden kann, wenn man auf die Isolierung der Organoquecksilbersalze **2** als Halogenide verzichtet. Wie die Daten in Tab. 1 zeigen, entstehen die Nitrile **3** bzw. **4** aus den Alkenen **1** in 40–50proz. Ausbeuten. Alkalische Solvolyse liefert nach dem Ansäuern in hohen Ausbeuten die δ -Lactone **6**, während mit halbkonzentrierter Schwefelsäure bevorzugt die γ -Lactone **5** gebildet werden⁷⁾.

Tab. 1. Ausbeuten an Nitrilen **3** bzw. **4** aus Alkenen **1** sowie an Lactonen **5** und **6** aus Nitrilen **3** bzw. **4**

	R	3 bzw. 4 (%)	5 (%)	-olid	6 (%)
a	CH ₃	52 ^{a)}	4-Hexan-	62	5-Hexan- 82
b	C ₃ H ₇	50 ^{a)}	4-Octan-	63	5-Octan- 80
c	C ₅ H ₁₁	45 ^{a)}	4-Decan-	61	5-Decan- 99
d	C ₁₁ H ₂₃	40 ^{b)}			5-Hexadecan- 96

a) Acetoxymercurierte Produkte **3**. – b) Hydroxymercuriertes Produkt **4d**.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Acetoxysubstituierte Nitrile 3a–c: 6.38 g (20 mmol) Quecksilberacetat in 40 ml Essigsäure wurden bei 10–20 °C mit 25–30 mmol der Alkene **1a–c** so lange umgesetzt, bis eine Probe mit Natronlauge keine Gelbfärbung mehr anzeigte. Die Essigsäure wurde i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Öl in 150–200 ml Dichlormethan und 60–100 mmol Acrylonitril aufgenommen. Unter Eiskühlung tropfte man eine Lösung von 40–60 mmol NaBH₄ in 20–30 ml 2 M NaOH zu. Nach 30–60 min wurde die wäßr. Phase abgetrennt, vom Quecksilber abfiltriert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Destillation lieferte die analysenreinen Produkte (Ausbeuten s. Tab. 1, physikalische Daten s. Tab. 2).

Tab. 2. Siedepunkte (°C Badtemp./Torr) bzw. Schmelzpunkte, IR-Absorptionen (cm⁻¹) sowie Analysen der Nitrile **3a–c** und **4d**

	Sdp.	IR		Summenformel (Molmasse)	Analyse		
		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$		C	H	N
3a 5-Acetoxyhexannitril	130/12	1730	2245	C ₈ H ₁₃ NO ₂ (155.2)	Ber. 61.91 Gef. 61.56	8.44 8.38	9.03 8.71
3b 5-Acetoxyoctannitril	105/0.1	1725	2240	C ₁₀ H ₁₇ NO ₂ (183.3)	Ber. 65.54 Gef. 65.18	9.35 9.42	7.64 7.49
3c 5-Acetoxydecannitril	110/0.2	1730	2245	C ₁₂ H ₂₁ NO ₂ (211.3)	Ber. 68.21 Gef. 68.21	10.02 10.02	6.63 6.58
4d 5-Hydroxyhexadecannitril	170/0.05 ^{a)}		2260	C ₁₆ H ₃₁ NO ₂ (253.4)	Ber. 75.83 Gef. 76.02	12.33 12.59	5.53 5.44

^{a)} Schmp. 39 °C.

5-Hydroxyhexadecannitril (4d): 4.33 g (13.6 mmol) Quecksilberacetat und 2.48 g (13.6 mmol) Tridecen (**1d**) wurden in 35 ml Tetrahydrofuran und 15 ml Wasser 1 h gerührt. Die Lösung versetzte man mit 2.16 g (40.8 mmol) Acrylonitril, 15 ml 2 M NaOH und 1.03 g (27.2 mmol) NaBH₄, aufgenommen in 55 ml 2 M NaOH. Nach 30 min wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei 170 °C Badtemp./0.05 Torr destillierten 1.40 g (40%) Nitril **4d**, physikalische und analytische Daten s. Tab. 2.

γ-Lactone 5a–c: 10 mmol der Nitrile **3a–c** wurden mit 5 ml 11 M H₂SO₄ 1–2 h auf 130 °C erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit insgesamt 100 ml Dichlormethan und Trocknen über Magnesiumchlorid trennte man die *γ*-Lactone **5a–c** von den in ungefähr 10proz. Anteil gebildeten *δ*-Lactonen **6a–c** destillativ ab. Ausbeuten an **5a–c** s. Tab. 1.

β-Lactone 6a–d: 10 mmol der Nitrile **3a–c** bzw. **4d** wurden 4–12 h mit 25 ml 2 M NaOH unter Rückfluß erhitzt. Die angesäuerte Lösung ließ man weitere 2 h sieden oder extrahierte 24 h mit siedendem Dichlormethan. Nach dem Trocknen der organischen Lösung über Magnesiumsulfat destillierten die analysenreinen *δ*-Lactone **6a–d** in Ausbeuten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

¹⁾ J. L. Coke und A. B. Richon, J. Org. Chem. **41**, 3516 (1976); W. H. Pirkle und P. E. Adams, ebenda **44**, 2169 (1979).

²⁾ P. Cazenave und I. Horman, Helv. Chim. Acta **57**, 209 (1974); K. Bauer und D. Garbe in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 20, S. 199, Verlag Chemie, Weinheim 1981.

- 3) K. P. Zeller und H. Leditschke in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XIII/2b, Thieme, Stuttgart 1974.
- 4) B. Giese und J. Meister, Chem. Ber. **110**, 2588 (1977).
- 5) B. Giese, S. Gantert und A. Schulz, Tetrahedron Lett. **1974**, 3583.
- 6) B. Giese und K. Heuck, Chem. Ber. **112**, 3759 (1979); A. P. Kozikowski, T. R. Nieduzak und J. Scripke, Organometallics **1**, 675 (1982).
- 7) M. F. Ansell und M. H. Palmer, Q. Rev., Chem. Soc. **18**, 211 (1964).

[234/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1984 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the U.S.A.: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.