

Synthese und Solvolyse von (Z)/(E)-1-Methyl-2-[2-(1-propin-1-yl)phenyl]vinyl-triflat und 1-Methylen-2-[2-(1-propin-1-yl)phenyl]ethyl-triflat

Wolfgang Bleckmann und Michael Hanack *

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

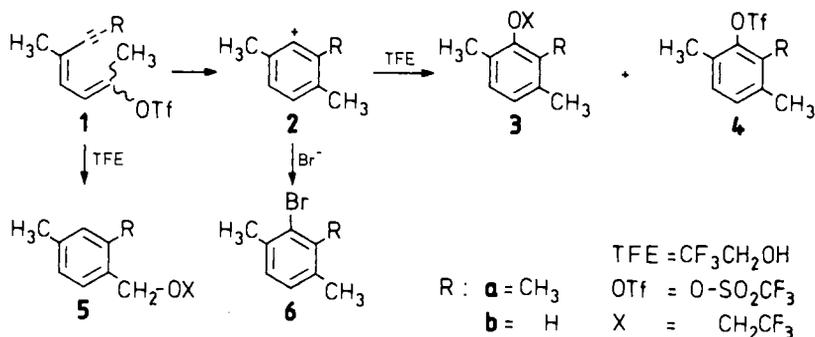
Eingegangen am 10. November 1983

Die Synthese und Solvolyse der Triflate (Z)/(E)-**8** und **20** in verschiedenen Lösungsmitteln wird beschrieben. Das (E)-Triflat **8** reagiert in Trifluoroethanol bevorzugt unter Umlagerung über das intermediäre Naphthylkation **9** zum Naphthylether **22** und zum Naphthyltriflat **24**. Der Nachweis von 1-Brom-2,3-dimethylnaphthalin (**26**) nach Bromidionenzusatz zur Solvolyse bestätigt **9** als reaktive Zwischenstufe. Das (Z)-Triflat **8** solvolysiert bevorzugt zum Eliminierungsprodukt **28**, die Bildung des [(3-Methyl-2-naphthyl)methyl]-(trifluoroethyl)-ethers (**23**) kann jedoch nicht über das Kation **9** als Zwischenstufe erklärt werden. Die Solvolyse des Triflates **20** führt ebenfalls zu den Umlagerungsprodukten **22** und **23**.

Synthesis and Solvolysis of (Z)/(E)-1-Methyl-2-[2-(1-propyn-1-yl)phenyl]vinyl Triflate and 1-Methylene-2-[2-(1-propyn-1-yl)phenyl]ethyl Triflate

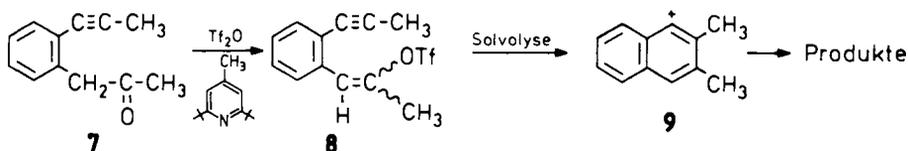
The synthesis and solvolysis of the triflates (Z)/(E)-**8** and **20** in various solvents are described. The (E)-triflate **8** reacts in trifluoroethanol by rearrangement via the intermediate naphthyl cation **9** to give the naphthyl ether **22** and the naphthyl triflate **24**. The identification of 1-bromo-2,3-dimethylnaphthalene (**26**) after addition of bromide ions to the solvolysis confirms **9** as a reactive intermediate. The (Z)-triflate **8** solvolyses preferably to the elimination product **28**, the formation of [(3-methyl-2-naphthyl)methyl] (trifluoroethyl) ether (**23**), however, can not be explained via the cation **9** as an intermediate. The solvolysis of the triflate **20** leads also to the rearranged products **22** and **23**.

Wir zeigten, daß Dien-in-yl-triflate **1** in geeigneten Lösungsmitteln, wie 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE), unter Beteiligung der Dreifachbindung über Phenylkationen **2** als reaktive Zwischenstufe solvolysieren¹⁻³.



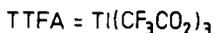
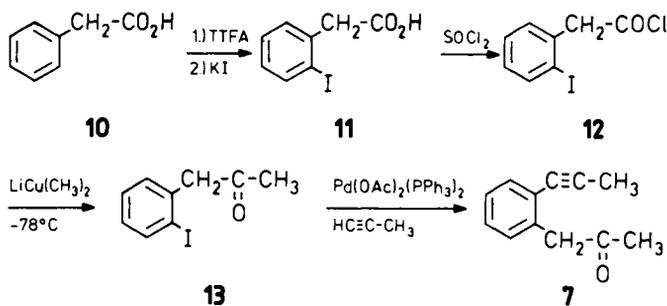
Ein Beweis für das Auftreten von **2** war der Nachweis des Phenylethers **3** und des „internal return“-Produktes **4**, sowie das durch Lithiumbromid-Zusatz erhaltene Bromid **6**^{2,3}. **3** entsteht bevorzugt aus dem (*E*)-Triflat **1**, das über ein Phenylkation als Zwischenstufe solvolysiert. Der ebenfalls gefundene Benzylether **5** wird dagegen hauptsächlich aus dem (*Z*)-Isomeren gebildet. Die Produktbildung verläuft hier nicht über einen Phenylkationen-Mechanismus³.

Wir berichten im folgenden über die Synthese und Solvolyse von (*Z*)/(*E*)-1-Methyl-2-[2-(1-propin-1-yl)phenyl]vinyl-triflat (**8**). Das Solvolysieverhalten von **8** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie und Ionisierungsstärke, sowie eine mögliche Beteiligung der Dreifachbindung unter Bildung des Naphthylkations **9** als reaktiver Zwischenstufe wird untersucht. Die Darstellung von **8** soll aus dem Keton **7** nach Standardmethoden⁴ erfolgen.



Synthese von 1-[2-(1-Propin-1-yl)phenyl]-2-propanon (**7**)

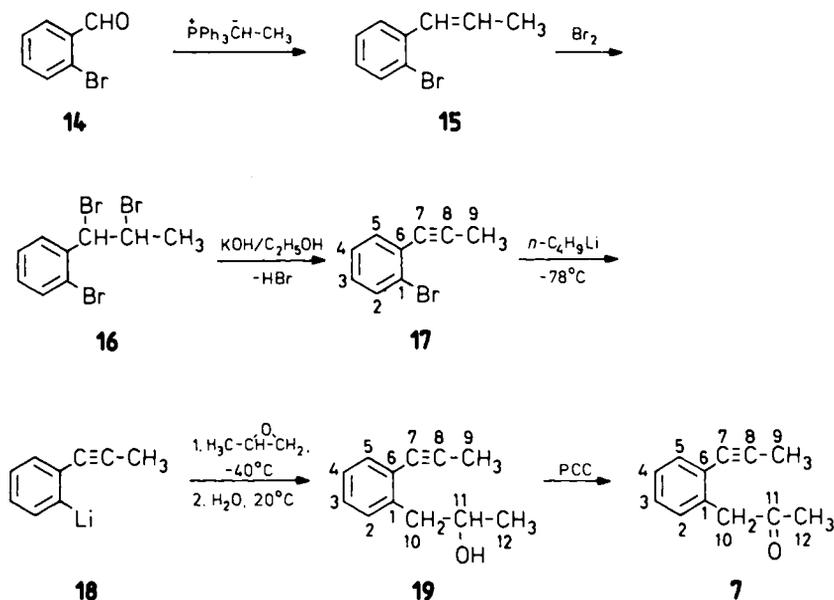
In einer ersten Synthese wurde das Keton **7** ausgehend von Phenylessigsäure (**10**) dargestellt⁵.



10 wurde in einer Thallierungs-Iodierungs-Reaktion zur (2-Iodphenyl)essigsäure (**11**) umgesetzt⁶. Das Säurechlorid **12** reagierte mit Lithiumdimethylkupfer⁷ zum (2-Iodphenyl)acetone (**13**)⁸, das mit Propin und Bis(triphenylphosphan)palladium-diacetat als Katalysator⁹ in das Keton **7** übergeführt wurde⁵. Die Darstellung von **13** auf diesem Weg verlief gegenüber der bekannten Methode⁸ günstiger und mit besseren Ausbeuten. Jedoch konnte die Thallierungs-Iodierungs-Reaktion⁶ verschiedentlich nicht reproduziert werden, so daß wir noch nach einem anderen Syntheseweg für das Keton **7** suchten.

Zunächst haben wir eine von *Hamer* und *Magee*¹⁰ für das 1-(2-Bromphenyl)-1-propin (**17**) beschriebene Synthese modifiziert. Anstelle der Perkincondensation des Aldehyds **14** mit Propionsäureanhydrid zu 2-Brom- α -methylzimtsäure wurde durch Wittig-Reaktion 1-(2-Bromphenyl)-1-propen (**15**) gewonnen. Nach Bromierung von **15** zum

Dibromid **16** und anschließender Bromwasserstoffabspaltung wurde **17** erhalten¹⁰. Die Gesamtausbeute an **17** lag mit 45% gegenüber 5% bei der beschriebenen Methode¹⁰ wesentlich höher. Durch Reaktion von **17** mit *n*-Butyllithium bei -78°C entstand die lithiumorganische Verbindung **18**, die bei -40°C mit Propylenoxid umgesetzt wurde¹¹. Nach der Hydrolyse erhielt man den Alkohol **19**, der mit Pyridinchlorochromat¹² zum Keton **7** oxidiert wurde.

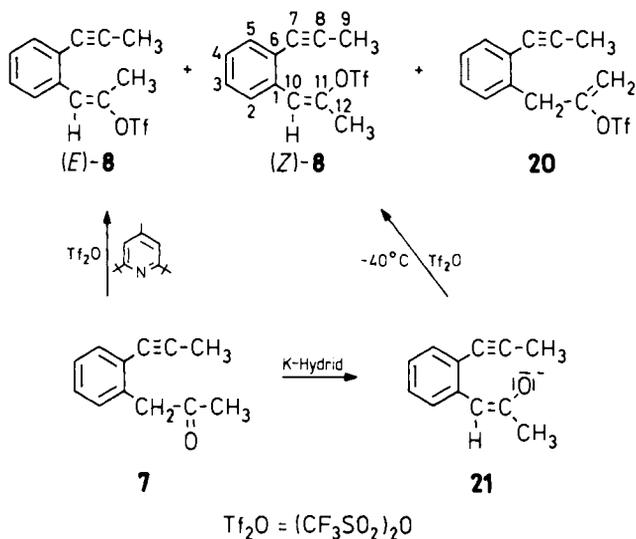


PCC= Pyridinchlorochromat

Synthese der Triflate (Z)/(E)-**8** und **20**

Der Verlauf der Triflatbildung war abhängig von der eingesetzten Base¹³. Das Keton **7** reagierte mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ($\text{ Tf}_2\text{O}$)¹⁴ in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin¹⁵ zu einem Gemisch der drei Triflate (Z)/(E)-**8** und **20**. Enolisierte man **7** dagegen erst mit Kaliumhydrid zum Enolat **21** und tropfte dann bei -40°C das Anhydrid ($\text{ Tf}_2\text{O}$) zu, so erhielt man ausschließlich das Triflat (Z)-**8**. Die Reinigung des Triflatgemisches (Z)/(E)-**8** und **20** erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO_2) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Petrolether/Methylenchlorid (10:1). Die drei Isomeren ließen sich jedoch nicht trennen.

Da 1-Phenyl-1,2-ethandiol mit Trifluormethansulfonsäure und Pufferbase zu einem Gemisch von (Z)- und (E)- β -Styryltriflat reagiert hat¹⁶, wurde versucht, ausgehend von 1-[2-(1-Propin-1-yl)phenyl]-1,2-propandiol¹⁷ das (Z)/(E)-Triflat **8** zu synthetisieren. Es konnte jedoch kein Triflat **8** isoliert werden.



Das gereinigte Triflatgemisch wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die Konfigurationszuordnung der Stereoisomeren (*Z*)- und (*E*)-**8** war aufgrund der unterschiedlichen Lage der Signale der Vinylprotonen möglich¹⁸⁾. Infolge des Anisotropieeffektes der SO_3 -Gruppe tritt das Vinylprotonensignal des (*E*)-Isomeren ($\delta = 6.8$) bei tieferem Feld auf als das des (*Z*)-Isomeren ($\delta = 6.5$). Das Triflat **20** zeigte für die Methylenprotonen ein Singulett bei $\delta = 3.8$. Da die Methylenprotonen magnetisch nicht äquivalent sind, findet man für sie zwei Dubletts bei 5.3 und 4.5 ppm. Das Glaskapillargaschromatogramm zeigte auf unpolaren und schwach polaren Säulen (SE 30, SE 52, UCC W 982) bei 170°C Ofentemperatur jedoch nur zwei Produkte an. (*Z*)- und (*E*)-Triflat **8** hatten gleiche Retentionszeiten und wurden gegenüber dem Triflat **20** später angezeigt. Durch präparative Gaschromatographie (Stahlsäule) wurden nur die Triflate **20** und (*Z*)-**8** erhalten; in den isolierten Fraktionen konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein (*E*)-Triflat **8** nachgewiesen werden. Wahrscheinlich hatte es sich metallkatalysiert zersetzt.

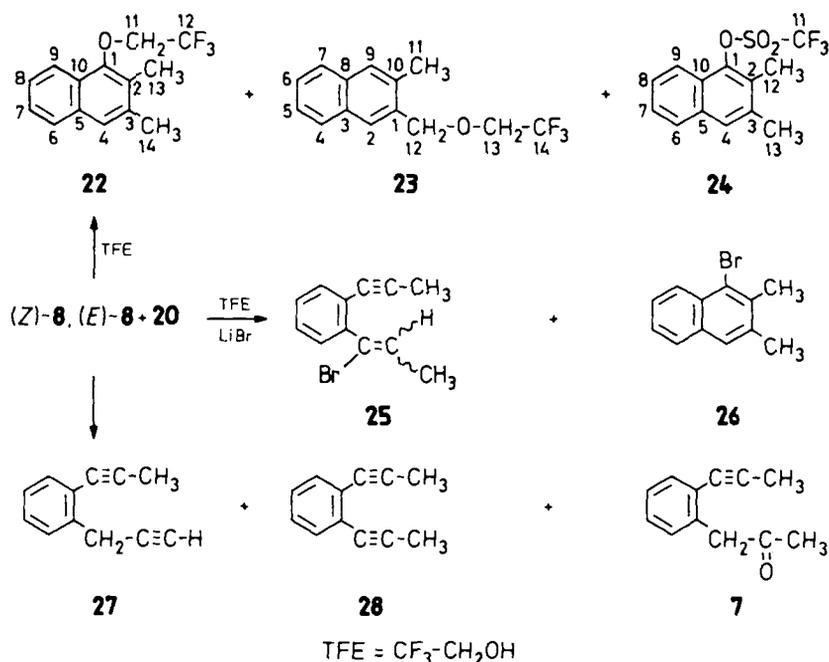
Aus der Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Triflatgemisches wurden die Anteile der drei Triflate zu 45% (**20**), 40% [(*E*)-**8**] und 15% [(*Z*)-**8**] bestimmt.

Solvolysen und Diskussion der Ergebnisse

Das Triflatgemisch [(*Z*)/(*E*)-**8** und **20**] und das (*Z*)-Triflat **8** wurden sowohl in absol. TFE als auch in absol. Ethanol sowie in TFE mit Lithiumbromidzusatz solvolysiert. Da nur wenig Triflat **20** isoliert wurde, war nur eine Solvolyse in absol. TFE möglich. Durch Vergleich der Solvolyseergebnisse von Triflatgemisch [(*Z*)/(*E*)-**8** und **20**] und Triflat (*Z*)-**8** wurde das Solvolyseverhalten von (*E*)-Triflat **8** in TFE abgeschätzt.

In Tab. 1 sind die Solvolyseergebnisse zusammengefaßt, die Reihenfolge der aufgeführten Produkte entspricht dem Auftreten im Kapillargaschromatogramm (SE 30). Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch mit Hilfe authentischer Vergleichs-

substanzen, durch GC/MS-Spektren und zum Teil nach Abtrennung mit präparativer Gaschromatographie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.



Tab. 1. Solvolysen der Triflate (Z)/(E)-8 und 20 in verschiedenen Lösungsmitteln mit wasserfreiem Natriumcarbonat als Puffer (3 Tage bei 120°C unter Stickstoff)

Triflate	Solvens	Produkte in %								nicht identif. Prod.	
		27	28	7	25	(E)-8	22	23	24		26
(Z)/(E)-8, 20	TFE ^{a)}	9	5	10	—	—	23	1.4	3	—	49
(Z)-8	TFE ^{a)}	—	56	—	—	—	6	10	—	—	28
20	TFE ^{a)}	5	—	—	—	—	8	12	—	—	75
(Z)/(E)-8, 20	EtOH	38	22	—	—	7	—	—	—	—	33
(Z)-8	EtOH	—	88	—	—	—	—	—	—	—	12
(Z)/(E)-8, 20	TFE/LiBr ^{b)}	12	9	14	4	—	14	2.3	—	18	27
(Z)-8	TFE/LiBr ^{b)}	—	29	—	57	—	—	—	—	—	15

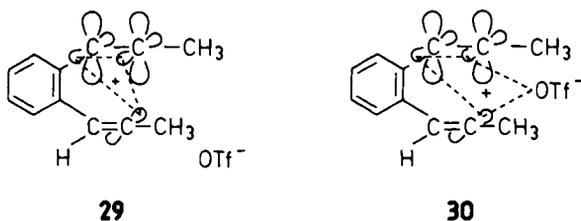
^{a)} TFE = Trifluorethanol. — ^{b)} Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Lithiumbromid in Trifluorethanol wurde eine Mischung aus Trifluorethanol/Wasser/1,4-Dioxan und Lithiumbromid verwendet³⁾.

Das Auftreten der Naphthylderivate 22 und 24 zeigt, daß während der Solvolyse des Triflatgemisches in TFE eine Umlagerung unter Beteiligung der Dreifachbindung stattgefunden hat. Auffallend ist der hohe Anteil an Naphthylether 22 (23.1%). Berücksich-

tigt man die prozentualen Anteile der einzelnen Triflate im Gemisch [15% (*Z*)-**8**, 40% (*E*)-**8** und 45% **20**] und vergleicht die Ergebnisse mit den Solvolyseprodukten von (*Z*)-**8** und **20** in bezug auf die Bildung des Naphthylethers **22**, so sind 17% von **22** aus dem Triflat (*E*)-**8** entstanden. Zusammen mit dem Naphthyltriflat (3%) werden damit 20% der cyclisierten Produkte **22** und **24** aus dem (*E*)-Triflat **8** gebildet. Bezogen auf das reine Triflat (*E*)-**8** bedeutet dies 50% Cyclisierung bei der Solvolyse in TFE. Das Solvolysverhalten des (*Z*)-Triflats **8** zeigt dagegen eine bevorzugte Bildung des cyclisierten Produktes **23** (10.5%) gegenüber dem Naphthylether **22** (5.7%). Überwiegend entsteht jedoch das Eliminierungsprodukt 1,2-Di(1-propin-1-yl)benzol (**28**)¹⁹.

Die Solvolysen in absol. Ethanol führen aufgrund der geringeren Ionisierungsstärke und der größeren Nucleophilie gegenüber TFE nicht mehr zu cyclisierten Produkten. (*Z*)-Triflat **8** solvolysiert überwiegend zum Diin **28** (87.6%). Auch bei der Solvolyse des Triflatgemisches sind die Diine **27** (37.6) und **28** (22.5%) die Hauptprodukte. Zusätzlich findet man im Gaschromatogramm auch noch Triflat **8** (7%). Da (*Z*)-Triflat **8** während der Solvolysezeit vollständig abreagiert, muß das (*E*)-Isomere von **8** vorliegen. Die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit von (*E*)-**8** weist auf einen E₂-Mechanismus für die Bildung von **27** und **28** hin, da das (*Z*)-Isomere die für die Eliminierung günstige Stereoisomerie besitzt, während beim (*E*)-Isomeren eine *syn*-Eliminierung erfolgen muß.

Die unterschiedlichen Cyclisierungsraten der beiden Isomeren (*Z*)- und (*E*)-**8** deuten, wie bei den Solvolysen der Dien-in-yl-triflate **1**³⁾, auf zwei verschiedene Solvolysemechanismen hin. Im inneren Ionenpaar **29** des (*E*)-Triflats **8** ist die Reaktion unter Beteiligung der Dreifachbindung stark begünstigt, da sich das freiwerdende Orbital in Richtung auf die Dreifachbindung hin entwickelt und damit die Cyclisierung zum Naphthylkation **9** ermöglicht.

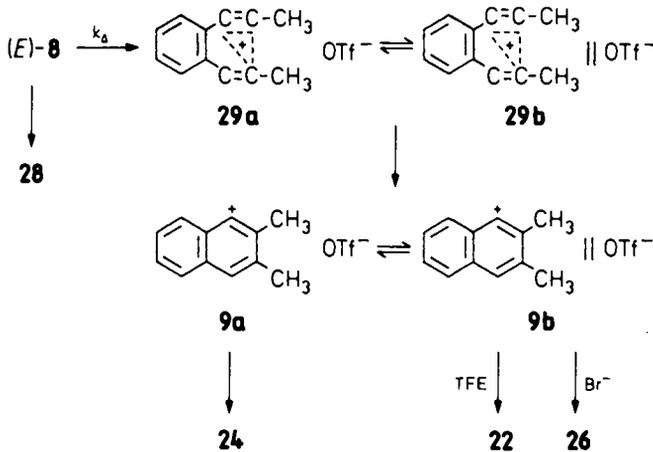


Im inneren Ionenpaar **30** des (*Z*)-Isomeren **8** wird dagegen eine Beteiligung der Dreifachbindung durch die Abgangsgruppe (OTf⁻) blockiert.

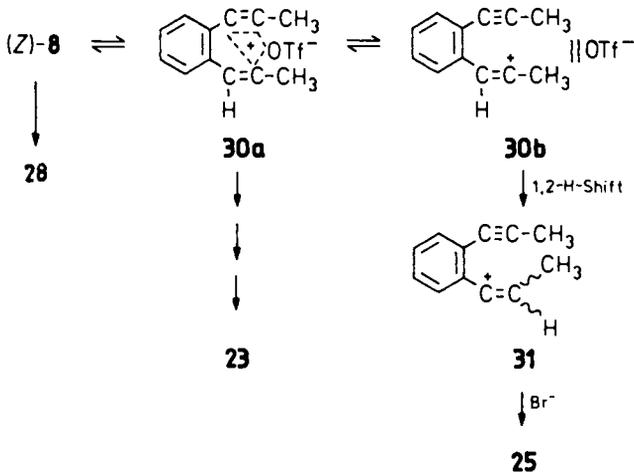
Die Solvolyseprodukte des (*E*)-Triflats **8** zeigen, daß dieses nach dem gleichen Mechanismus wie die Dien-in-yl-triflate (*E*)-**1a** und (*E*)-**1b** solvolysiert³⁾.

Danach entsteht zunächst das überbrückte Kation **29**²⁰⁾, aus dem die Bildung des Naphthylkations **9** erfolgt. Die Beteiligung der Dreifachbindung kann sowohl auf der Stufe des inneren Ionenpaares **29a** als auch auf der Stufe des äußeren Ionenpaares **29b** eintreten, Substitution durch das Lösungsmittel (TFE) führt zum Naphthylether **22**. Auf der Stufe von **9a** ist auch eine Ionenpaarrückkehr zum Naphthyltriflat **24** möglich. Die Produkte **22** und **24** sind daher ein unmittelbarer Hinweis für die Bildung des Naphthylkations **9** als reaktive Zwischenstufe bei der Solvolyse von (*E*)-**8** in Trifluor-

ethanol. Durch Zusatz von Bromidionen konnte **9** auf der Stufe des äußeren Ionenpaares **9b** als 1-Brom-2,3-dimethylnaphthalin (**26**)²¹⁾ abgefangen werden.



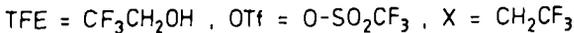
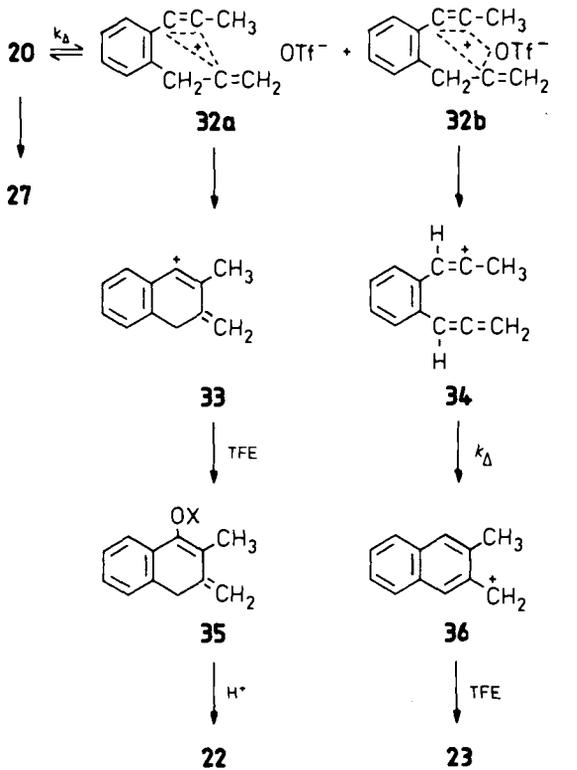
Bei der Solvolyse von (*Z*)-**8** wird überwiegend das Diin **28** erhalten. Die Bildung von **23** aus (*Z*)-**8** zeigt, daß auch hier wie bei den Dien-in-yl-triflats (*Z*)-**1a** und (*Z*)-**1b**³⁾ ein Additions-Eliminierungsmechanismus auftreten muß.



In wäßr. TFE mit Lithiumbromidzusatz werden unter 1,2-Wasserstoffverschiebung über das Kation **31** die isomeren Bromide (*Z*)/(*E*)-**25** erhalten. Das Isomerengemisch wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. 1,2-Wasserstoffverschiebungen konnten schon bei der Solvolyse von (*Z*)- und (*E*)-1-Methyl-2-phenylvinyl-triflat in wäßr. TFE beobachtet werden²²⁾. Die Umlagerung erfolgt auf der Stufe des freien Ionenpaares, da die Ausbeute der abgefangenen Produkte unabhängig von der Stereochemie des eingesetzten Triflates ist.

In wäßr. TFE mit Lithiumbromidzusatz wird im Gegensatz zu absol. TFE durch die größere Dielektrizitätskonstante die Dissoziation zum freien Kation **30b** beschleunigt. Damit ist die Umlagerung zu **23** nicht mehr möglich. Das Kation **30b** lagert sich aber unter 1,2-Wasserstoffverschiebung zum stabilen Kation **31** um. Hauptprodukte sind daher die beiden Isomeren (*Z*)- und (*E*)-**25**.

Bei der Solvolyse des Triflats **20** in TFE kann durch Deprotonierung das Eliminierungsprodukt **27** entstehen. Je nach der konformativen Anordnung der Abgangsgruppe (OTf^-) ist auch die Bildung des Kations **32a** oder **32b** möglich. **32a** kann sich unter Beteiligung der Dreifachbindung zu **33** umlagern, aus dem über **35** der Naphthylether **22** entsteht. Ausgehend vom Kation **32b** läßt sich über **34** und Umlagerung zu **36** die Bildung des Produktes **23** erklären.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Geräte und Betriebsbedingungen: Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Philips Pye Unicam SP 1000. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (TMS als innerer Standard): Varian EM 360, Bruker HFX 90. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 als innerer Standard): Bruker WP 80. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 711. – GC/MS-Kopplung (70 eV): Carlo Erba Fractovap 2900/Varian MAT 112 S. – Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba FTV 2150 Ac mit Splitsystem nach Grob sowie mit Splitsystem und Septumpülung, FID; Duranglas-Kapillarsäulen (WCOT), Innendurchmesser 0.3 mm, Länge 18–25 m; Trennphasen: Silicon SE 30, SE 52, UCC W 982; Trägergas: Stickstoff, 0.3–0.4 bar je nach Säulenlänge. – Integrator: Hewlett-Packard HP 3390 A, alle Werte sind in bezug auf ihre Wiedergabefaktoren unkorrigiert. – Präparative Gaschromatographie: Hewlett-Packard HP 5720 A, WLD; Stahlsäule 2.5 m, Innendurchmesser 1/4'; Trägermaterial: Chromosorb P AW 80/100, belegt mit 10% Silicon SE 30; Trägergas: Helium/60 ml/min. – Säulenchromatographie: Säulenlänge 1 m bzw. 30 cm, Innendurchmesser 2 bzw. 1 cm; Füllmaterial: Kieselgel, Korngröße 0.063–0.200 mm. – Laborautoklav der Firma Roth, Modell 10-3654. Das Einengen von Reaktionslösungen wird im Rotationsverdampfer vorgenommen.

Synthesen

(2-Iodphenyl)acetylchlorid (12): 37.4 g (0.14 mol) (2-Iodphenyl)essigsäure⁶⁾ (11) und 15.0 ml (0.21 mol) Thionylchlorid läßt man über Nacht miteinander reagieren. Nach beendeter Reaktion destilliert man erst das überschüssige Thionylchlorid ab und dann das entstandene Säurechlorid über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm) im Ölpumpenvak. Sdp. 85°C/0.02 Torr (2.66 Pa). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.28$ (s; 2H, CH_2), 6.9–8.0 (m; 4H, Aromaten-H).

(2-Iodphenyl)aceton (13)⁸⁾: Zu 14.8 g (7.8 mmol) Kupfer(I)-iodid werden unter Stickstoff 350 ml absol. Ether gegeben und auf 0°C gekühlt. Dann tropft man 93 ml einer 0.16 M Lösung von Methylithium in absol. Ether zu. Zuerst ausfallendes Methylkupfer geht durch weitere Zugabe von Methylithium als Lithiumdimethylkupfer⁷⁾ in Lösung. Die klare Lösung wird auf –78°C gekühlt, 5.6 g (2.0 mmol) (2-Iodphenyl)acetylchlorid, gelöst in 50 ml vorgekühltem absol. Ether, zugetropft und die Reaktionslösung 1 h bei dieser Temp. gerührt. Mit 280 ml absol. Ethanol zerstört man überschüssiges Lithiummethylkupfer und bringt dann das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. Durch Ausschütteln der etherischen Lösung mit gesättigter, wäbr. Ammoniumchloridlösung wird entstandenes Kupfer(I)-chlorid und Lithiumchlorid entfernt. Die Etherphase trennt man ab; trocknet sie über Magnesiumsulfat und dampft das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ein. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Methylenechlorid als Elutionsmittel gereinigt. Man isoliert farbloses, kristallines Produkt. Ausb. 3.5 g (67%). Schmp. 25–26°C, Sdp. 95°C/0.1 Torr (13.3 Pa). – IR (KBr): 1725 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.23$ (s; 3H, CH_3), 3.88 (s; 2H, CH_2), 6.9–8.0 (m; 4H, Aromaten-H).

1-(2-Bromphenyl)-1-propen (15): Zu 5.8 g (0.2 mol) Natriumhydridsuspension (NaH, 20% in Paraffin) werden unter Stickstoff 100 ml absol. DMSO getropft und solange auf 80°C erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist. Man kühlt die Reaktionsmischung auf 0°C, gibt 71 g (0.19 mol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid zu und läßt die orangefarbene Lösung 10 min bei Raumtemp. rühren. Dann werden 33 g (0.18 mol) 2-Brombenzaldehyd, gelöst in 100 ml absol. DMSO, unter Stickstoff zugetropft und 1 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. gibt man die Reaktionslösung auf 500 ml eisgekühltes Wasser und extrahiert dann dreimal mit 150 ml Petrolether (30–50°C). Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wird im Wasserstrahlvak. über eine Vigreux-Kolonnen (10 cm) destilliert. Man erhält 28 g (79%) (Z)/(E)-Isomerenmisch. Sdp. 94–97°C/11 Torr (1463 Pa). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.7$ –2.1 (m; 3H,

CH₃), 5.6–6.3 (m; 1H, CH=CH–CH₃), 6.3–6.8 (m; 1H, CH=CH–CH₃), 6.8–7.7 (m; 4H, Aromaten-H). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 198, 196 (60%, M⁺), 117 (100%, M – Br).

C₉H₉Br (197.1) Ber. C 54.85 H 4.60 Br 40.55 Gef. C 54.59 H 4.54 Br 40.82

1,2-Dibrom-1-(2-bromphenyl)propan (16): Zu 28 g (0.14 mol) **15**, gelöst in 100 ml absol. CCl₄, tropft man unter Rühren 23 g (0.14 mol) Brom, gelöst in 50 ml absol. CCl₄, zwischen 0 und 5 °C langsam zu. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt über eine Vigreux-Kolonnen (10 cm) destilliert. Man erhält 44.5 g (89%) Isomergemisch, Sdp. 128–132 °C/1.3 Torr (173 Pa). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.8 und 2.1 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CHCH₃), 7.0–8.0 (m; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e*: 358, 356 (1%, M⁺), 117 (100%).

C₉H₉Br₃ (356.9) Ber. C 30.29 H 2.54 Br 67.17 Gef. C 30.33 H 2.64 Br 67.03

1-(2-Bromphenyl)-1-propin (17)¹⁰: Zu 150 g (2.7 mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 300 ml Ethanol, werden unter Rühren 97 g (0.27 mol) **16** getropft und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man Ethanol weitgehend ab, gibt 500 ml Wasser zu und entfernt das Produkt aus der Reaktionsmischung durch Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird dreimal mit 200 ml Ether extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt destilliert man im Wasserstrahlvak. über eine Vigreux-Kolonnen (10 cm). Ausb. 32.2 g (66%), Sdp. 108 °C/11 Torr (1463 Pa). – IR (Film): 2200, 2220, 2235 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.1 (s; 3H, CH₃), 6.9–7.7 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 4.53 (s; C-9), 78.43 (s; C-7), 90.97 (s; C-8), 125.29, 126.85, 127.57, 130.82, 132.25, 133.35, (s; C-1 bis -6). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 196/194 (100%, M⁺), 115 (98%, M – Br).

1-[2-(1-Propin-1-yl)phenyl]-2-propanol (19): 35 g (0.18 mol) **17**, gelöst in 200 ml absol. Ether, werden unter Stickstoff auf –78 °C gekühlt. Dann tropft man 120 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan langsam zu und rührt 1 h bei dieser Temperatur. Nach beendeter Reaktion werden 15 ml (0.21 mol) Propylenoxid bei –40 °C unter weiterem Rühren langsam zugegeben. Über Nacht wird die Reaktionslösung auf Raumtemp. gebracht, dann auf 500 ml gesättigte, wäbr. Ammoniumchloridlösung gegeben und dreimal mit 150 ml Ether extrahiert. Die organische Phase trennt man ab, trocknet sie über Magnesiumsulfat und engt dann das Lösungsmittel i. Vak. ein. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Zuerst werden mit Petrolether (30–50 °C) die Verunreinigungen abgetrennt und dann das Produkt mit Methylchlorid eluiert. Man isoliert den Alkohol als viskose Flüssigkeit. Ausb. 20.8 g (66%), Sdp. 67–71 °C/0.02 Torr (2.66 Pa). – IR (Film): 3400 (OH), 2230, 2210 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CHCH₃), 1.9 (s; 1H, OH), 2.1 (s; 3H, C≡CCH₃), 2.9 (d, *J* = 7 Hz, 2H, CH₂CH), 3.7–4.4 (m; 1H, CH₂CH–CH₃), 7.0–7.6 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 4.00 (s; C-9), 22.67 (s; C-12), 44.00 (s; C-10), 68.01 (s; C-11), 78.37 (s; C-7), 89.35 (s; C-8), 123.82, 125.98, 127.68, 129.68, 132.13, 140.27 (s; C-1 bis -6). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 174 (12%, M⁺), 130 (100%, M – CH₃CHO).

C₁₂H₁₄O (174.2) Ber. C 82.00 H 8.00 Gef. C 82.53 H 8.03

1-[2-(1-Propin-1-yl)phenyl]-2-propanon (7): *Methode A*: 4.5 g (17 mmol) (2-Iodphenyl)acetone (**13**), 0.55 g (0.70 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium-diacetat und 1.1 g (20 mmol) Natriummethanolat werden in 40 ml absol. DMF suspendiert und unter Argon im Glaseinsatz des Autoklaven auf –50 °C gekühlt. Dann gibt man 2 ml kondensiertes Propin, gelöst bei –50 °C in 2 ml absol. DMF, zum Reaktionsgemisch, verschließt den Autoklaven und erhitzt 3 h auf 50 °C. Nach dem Abkühlen wird der Autoklav vorsichtig geöffnet. Die Reaktionslösung gibt man auf 50 ml Wasser und extrahiert dreimal mit 50 ml Ether, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit 1proz. Schwefelsäure und Wasser, trocknet dann über Magnesiumsulfat und entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. Ausb. 2.3 g (80%).

Methode B: 9.2 g (50 mmol) 1-[2-(1-Propin-1-yl)phenyl]-2-propanol (**19**) und 28 g (0.10 mmol) Pyridinchlorochromat¹³), gelöst in 250 ml Methylenchlorid, werden 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion verläuft schwach exotherm. Vom entstandenen Rückstand dekantiert man und gibt die Lösung auf 1 l Ether. Dann wäscht man solange mit Wasser, bis die wäßrige Phase chromatrefrei ist. Die Etherphase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann i. Vak. eingengt. Das Rohprodukt wird durch eine Kugelrohrdestillation bei 100°C/0.02 Torr (2.66 Pa) gereinigt. Ausb. 5.1 g (59%), Sdp. 69°C/0.02 Torr (2.66 Pa). – IR (Film): 2230, 2210 (C≡C), 1730 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.0 (s; 3H, COCH₃), 2.1 (s; 3H, C≡CCH₃), 3.85 (s; 2H, CH₂), 7.1–7.6 (m, 4H, Aromaten-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 4.0 (s; C-9), 29.2 (s; C-12), 49.2 (s; C-10), 77.9 (s; C-8), 90.1 (s; C-7), 124.0, 126.7, 127.7, 129.6, 131.9, 136.4 (s; C-1 bis -6), 205.8 (s; C-11). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 172 (60%, M⁺), 130, 128 (100%).

C₁₂H₁₂O (172.2) Ber. C 83.70 H 7.02 Gef. C 83.81 H 7.09

Triflatisierungen

(*E*)-1-Methyl-2-[2-(1-propin-1-yl)phenyl]vinyl-triflat [(*E*)-**8**], (*Z*)-**8** und 1-Methylen-2-[2-(1-propin-1-yl)phenyl]ethyl-triflat (**20**)

(*Z*)/(*E*)-**8**, **20**: Zu 1.0 g (5.8 mmol) **7** und 1.6 g (7.8 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin¹⁵), gelöst in 30 ml absol. Methylenchlorid, werden unter Stickstoff 1.3 ml (7.7 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid¹⁴) langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel entfernt man i. Vak. und extrahiert den Rückstand mit Petrolether (30–50°C). Nach der säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Petrolether (30–50°C) als Elutionsmittel isoliert man ein gelbes Öl, das aus den drei isomeren Triflaten (*Z*)-, (*E*)-**8** und **20** besteht. Ausb. 0.8 g (57%). Durch präparative Gaschromatographie auf einer Stahlsäule, Länge 2.5 m, Innendurchmesser 1/4", gefüllt mit Chromosorb P AW 80/100 zu 10% belegt mit Silicon SE 30, kann das Triflat **20** erhalten werden. – ¹H-NMR von (*Z*)-**8** (CCl₄): δ = 2.1 (s; 3H, C≡CCH₃), 2.35 (s; 3H, CH=CCH₃), 6.5 (s; 1H, CH=C–CH₃), 7.0–7.7 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹H-NMR von (*E*)-**8** (CCl₄): δ = 2.1 (s; 3H, C≡CCH₃), 2.25 (s; 3H, CH=CCH₃), 6.8 (s; 1H, CH=C–CH₃), 7.0–7.8 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹H-NMR von **20** (CCl₄): δ = 2.1 (s; 3H, C≡CCH₃), 3.8 (s; 2H, CH₂), 4.5 und 5.3 (d, *J* = 3 Hz; 2H, C=CH₂), 7.0–7.7 (m; 4H, Aromaten-H). – GC/MS von **20** (70 eV): *m/e* = 304 (2%, M⁺).

C₁₃H₁₁F₃O₃S (304.3) Ber. C 51.31 H 3.64 F 18.73 S 10.54
Gef. C 51.39 H 3.61 F 18.17 S 10.50

(*Z*)-**8**: Zu 1.0 g (5.0 mmol) Kaliumhydridsuspension (20% KH in Paraffinöl) werden unter Stickstoff 30 ml absol. Glyme zugegeben. Dann tropft man unter Rühren 0.70 g (4.1 mmol) **7**, gelöst in 2 ml absol. Glyme, bei Raumtemp. zu. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird die Reaktionsmischung auf –40°C gekühlt und 1.0 ml (6.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter Stickstoff langsam zugetropft. Über Nacht wird die Reaktionslösung auf Raumtemp. gebracht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man den Rückstand mit Petrolether (30–50°C). Das erhaltene Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether (30–50°C) eluiert. Man erhält ein gelbes Öl, das reines (*Z*)-Triflat **8** ist. Ausb. 0.6 g (48%). – IR (Film): 2250, 2220 (C≡C), 1420 (S=O, C–F), 1245 (C–F), 1215 (C–F, SO₂), 1145 cm⁻¹ (O–SO₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 4.42 (s; C-9), 20.81 (s; C-13), 77.80 (s; C-7), 91.15 (s; C-8), 118.21 (q, *J* = 319 Hz; C-12), 123.78 (s; C-11), 133.27 (s; C-10), 118.78, 127.52, 127.98, 128.72, 132.30, 145.49, (s; C-1 bis -6). – MS (70 eV): *m/e* = 304 (26%, M⁺), 171 (58%, M – SO₂CF₃), 128 (100%, M – C₂H₃ – OSO₂CF₃).

Vergleichssubstanzen

(2,3-Dimethyl-1-naphthyl)-(2,2,2-trifluoethyl)-ether (**22**): Zu 2.0 g (12 mmol) 1-Amino-2,3-dimethylnaphthalin²³), gelöst in 4 ml konz. Schwefelsäure und 4 ml Wasser bei 90°C, werden

0.83 g (12 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 8 ml Wasser, unter Rühren bei 5 °C langsam zugetropft. Die entstandene Diazoniumsalz-Lösung tropft man zu 50 ml siedendem 2,2,2-Trifluorethanol und erhitzt bei gleichzeitigem Rühren noch 2 h unter Rückfluß. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, zum Rückstand 50 ml Wasser gegeben und dann dreimal mit 30 ml Petrolether (30–50 °C) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt wird auf einer Kieselgelsäule mit Petrolether (30–50 °C) als Elutionsmittel gereinigt. Man isoliert 0.8 g (26%) farbloses, kristallines Produkt. Schmp. 92–93 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.4 (s; 3H, CH₃), 2.5 (s; 3H, CH₃), 4.3 (q, *J* = 10 Hz; 2H, CH₂CF₃), 7.2–8.2 (m; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.34 (s; C-14), 17.55 (s; C-13), 70.12 (q, *J* = 36 Hz; C-11), 123.43 (q, *J* = 275 Hz; C-12), 121.21, 124.90, 126.33, 126.50, 126.72, 127.18, 127.69, 130.54, 134.10, 149.31 (s; C-1 bis -10). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 254 (100%, M⁺), 171 (95%, M – CH₂CF₃).

C₁₄H₁₃F₃O (254.3) Ber. C 66.14 H 5.15 F 22.42 Gef. C 66.66 H 5.23 F 22.01

[[3-Methyl-2-naphthyl)methyl]-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (23): Zu 50 ml absol. 2,2,2-Trifluorethanol werden 4 g (0.17 mol) Natrium gegeben. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung läßt man 7.6 g (32 mmol) 2-Brommethyl-3-methylnaphthalin²⁴, gelöst in 10 ml absol. Trifluorethanol, zutropfen und erhitzt unter gleichzeitigem Rühren 2 h auf 80 °C. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemp. abgekühlt ist, wird sie auf 200 ml Wasser gegeben und mit Petrolether (30–50 °C) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nach Reinigung auf einer Kieselgelsäule mit Petrolether (30–50 °C) als Elutionsmittel werden 7 g (89%) farbloses kristallines Produkt isoliert. Schmp. 72–73 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.5 (s; 3H, CH₃), 3.8 (q, *J* = 10 Hz; 2H, CH₂CF₃), 4.8 (s; 2H, CH₂O), 7.1–8.0 (m; 6H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.80 (s; C-11), 66.94 (q, *J* = 34 Hz; C-13), 72.91 (s; C-12), 124.18 (q, *J* = 288 Hz; C-14), 125.31, 126.21, 126.85, 127.59, 128.04, 128.49, 131.73, 133.04, 133.55, 134.63 (s; C-1 bis -10). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 254 (50%, M⁺), 155 (100%, M – OCH₂CF₃).

C₁₄H₁₃F₃O (254.3) Ber. C 66.14 H 5.15 F 22.42 Gef. C 66.74 H 5.26 F 21.96

2,3-Dimethyl-1-naphthyl-triflat (24): 0.19 g (1.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1-naphthol²⁴ werden unter Stickstoff in 20 ml absol. Methylenchlorid gelöst. Dann gibt man 1 ml Triethylamin zu und tropft anschließend bei Raumtemp. 1 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu und rührt die Reaktionslösung über Nacht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Petrolether (30–50 °C) extrahiert. Das erhaltene Rohprodukt wird auf einer Kieselgelsäule mit Petrolether (30–50 °C) als Elutionsmittel gereinigt. Man isoliert 1.0 g (33%) klares, flüssiges Produkt. – IR (Film): 1425, 1410 (S=O, C–F), 1250 (C–F), 1223 (SO₂), 1144 cm⁻¹ (O–SO₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.2 (s; 3H, CH₃), 2.3 (s; 3H, CH₃), 7.2–8.1 (m; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.08 (s; C-13), 20.54, (s; C-12), 121.78 (q, *J* = 311 Hz; C-11), 120.87, 125.62, 126.40, 126.66, 127.05, 127.97, 128.67, 132.96, 136.16, 142.97 (s; C-1 bis -10). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 304 (24%, M⁺), 171 (100%, M – SO₂CF₃).

1-Brom-2,3-dimethylnaphthalin (26)²¹): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.4 (s; 3H, CH₃), 2.6 (s; 3H, CH₃), 7.1–8.4 (m; 5H, Aromaten-H). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 236, 234 (100%, M⁺), 155 (98%, M – Br).

1,2-Di-1-propin-1-ylbenzol (28)¹⁹): IR (Film): 2250 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.1 (s; 6H, CH₃), 7.0–7.4 (m; 4H, Aromaten-H).

1-(1-Propin-1-yl)-2-(2-propin-1-yl)benzol (27): Isoliert aus der Solvolyse durch präparative Gaschromatographie. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.1 (s; 3H, CH₃), 2.8 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H, CH₂C≡CH), 3.7 (d, *J* = 2.3 Hz; 2H, CH₂). – GC/MS (70 eV): *m/e* = 154 (35%, M⁺), 153 (100%, M – H).

(*Z*)-1-Brom-1-[2-(1-propin-1-yl)phenyl]-1-propen (**25**): Isoliert aus der Solvolyse durch präparative Gaschromatographie im Gemisch mit dem (*E*)-Isomeren. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.92$ (d, $J = 6.5$ Hz; 3H, $\text{CBr} = \text{CH} - \text{CH}_3$), 2.03 (s; 3H, $\text{C}\equiv\text{C} - \text{CH}_3$), 6.13 (q, $J = 6.5$ Hz; 1H, $\text{CBr} = \text{CH} - \text{CH}_3$), 7.2–7.6 (m; 4H, Aromaten-H). – GC/MS (70 eV): $m/e = 236, 234$ (26%, M^+), 155 (100%, $\text{M} - \text{Br}$).

(*E*)-1-Brom-1-[2-(1-propin-1-yl)phenyl]-1-propen (**25**): Isoliert aus der Solvolyse durch präparative Gaschromatographie im Gemisch mit dem (*Z*)-Isomeren. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.5$ (d, $J = 7$ Hz; 3H, $\text{CBr} = \text{CH} - \text{CH}_3$), 2.05 (s; 3H, $\text{C}\equiv\text{C} - \text{CH}_3$), 6.75 (q, $J = 7$ Hz; 1H, $\text{CBr} = \text{CH} - \text{CH}_3$), 7.2–7.6 (m; 4H, Aromaten-H). – GC/MS (70 eV): $m/e = 236, 234$, (24%, M^+), 155 (100%, $\text{M} - \text{Br}$).

Solvolyse

150 mg trockenes Natriumcarbonat, 1 ml absol. Lösungsmittel (Trifluorethanol bzw. Ethanol) und 20 μl Triflat sowie ein Magnetkern werden unter Stickstoff in einer Solvolyseampulle abgeschmolzen. Die Solvolysenmischung wird 3–5 Tage im Bombenrohr bei 100–120°C gerührt. Zur Produktaufklärung wird die Solvolyselösung direkt auf Glaskapillarsäulen, belegt mit Trennphasen unterschiedlicher Polarität, gespritzt ($T = 170^\circ\text{C}$) und mit einem Integrator die prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches bestimmt. Die Identifizierung erfolgt durch Mischspritzen mit authentischen Vergleichssubstanzen und durch GC/MS-Kopplung. In einzelnen Fällen werden die Solvolyseprodukte durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch anschließende $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung identifiziert.

Solvolyse mit Lithiumbromid-Zusatz³⁾: 0.5 ml gesättigte, wäßr. Lithiumbromid-Lösung werden mit 0.5 ml 2,2,2-Trifluorethanol versetzt und durch Zugabe von 1,4-Dioxan homogenisiert. Teilweise ausgefallenes Lithiumbromid wird mit wenig Wasser wieder gelöst. 1 ml dieser Lösung wird mit 20 μl Triflat und 50 mg Natriumcarbonat sowie einem Magnetkern unter Stickstoff in einer Solvolyseampulle abgeschmolzen. Die Solvolysedauer beträgt 3 Tage bei 100°C. Die Solvolyselösung wird direkt gaschromatographisch analysiert.

- 1) M. Hanack und U. Michel, *Angew. Chem.* **91**, 928 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 870 (1979).
- 2) M. Hanack und W. Holweger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 713.
- 3) W. Holweger und M. Hanack, *Chem. Ber.* **117**, 3004 (1984), vorstehend.
- 4) P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 86.
- 5) W. Bleckmann, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1980.
- 6) E. C. Taylor, F. Kienzle, R. L. Robey, A. McKillop und J. P. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4845 (1971).
- 7) G. H. Posner, C. E. Whitten und P. E. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5106 (1972).
- 8) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **93**, 253 (1975).
- 9) K. Binovic, S. Vrancea, J. M. Lebourg und P. Porquet, *Chim. Ther.* **5**, 313 (1968).
- 10) D. Hamer und W. R. Magee, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1847.
- 11) S. J. Cristol, J. R. Douglass und J. S. Meck, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 816 (1951).
- 12) E. J. Correy und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- 13) M. Hanack und J. R. Haßdenteufel, *Chem. Ber.* **115**, 764 (1982).
- 14) T. Gramstad und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4069.
- 15) A. G. Anderson und P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **41**, 3034 (1976).
- 16) J. R. Haßdenteufel, Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1976.
- 17) W. Bleckmann, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.
- 18) P. J. Stang und R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4600 (1969).
- 19) E. Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas und J. Heiß, *Liebigs Ann. Chem.* **750**, 63 (1971).
- 20) P. E. Peterson und R. J. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3152 (1966).
- 21) R. T. Arnold und R. W. Liggett, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2875 (1942).
- 22) K. P. Jäckel und M. Hanack, *Chem. Ber.* **110**, 199 (1974).
- 23) Th. Wieland und E. Bäuerlein, *Chem. Ber.* **97**, 2103 (1964).
- 24) J. Lecocq und Bun-Ho, *Acad. Sci. (Paris)* **224**, 658 (1947).