

## 125. Reaktionen von Bleitetraacetat mit alicyclischen Alkoholen, III<sup>1)</sup> Cyclopropyl- und Cyclobutylcarbinole

18. Mitteilung über Reaktionen mit Bleitetraacetat<sup>1)</sup>

von **M. Lj. Mihailović<sup>2)</sup>** und **Ž. Čeković**

Department of Chemistry, Faculty of Sciences of Belgrade, and  
Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(31. III. 69)

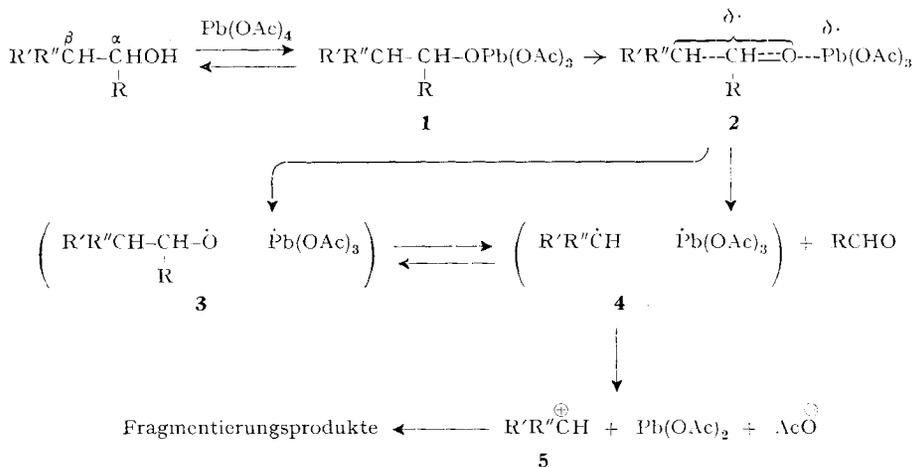
*Summary.* When treated with lead tetraacetate, cyclopropylcarbinol and cyclopropylmethylcarbinol do not give  $\beta$ -fragmentation products resulting from the intermediate formation of cyclopropyl radicals; however, cyclopropylmethylcarbinol affords a small amount of a fragmentation product which arises from  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  bond cleavage involving removal of a methyl radical. In contrast, cyclobutylcarbinol undergoes  $\beta$ -fragmentation in 18% yield with formation of both the unrearranged cyclobutyl acetate and the rearranged cyclopropylmethyl acetate. These results suggest the following order of increasing radical stability: cyclopropyl < methyl < cyclobutyl, whereas the isolation of the isomeric fragmentation acetates in the lead tetraacetate reaction of cyclobutylcarbinol represents further evidence that in the  $\beta$ -fragmentation process the initially produced carbon radical fragment is in major part oxidized to the corresponding carbonium ion before final product formation.

Primäre Alkohole mit einem tertiären  $\beta$ -Kohlenstoffatom, das einem offenkettigen Alkylrest [2] oder einem Cyclohexanring [1] angehört, erleiden unter den Bedingungen der Bleitetraacetat-Reaktion (im folgenden als BTA-Reaktion bezeichnet) in siedender Benzollösung zu einem erheblichen Teil (10–11%) eine  $\beta$ -Fragmentierung, und zwar auch in Fällen, in denen die intramolekulare Bildung von cyclischen Äthern als Konkurrenzreaktion auftreten kann. Diese Resultate stehen im Einklang mit den relativen Stabilitäten der sekundären Alkyl- und Cyclohexylradikale **4** (Schema 1) einerseits, sowie der entsprechenden, durch anschliessende Ein-Elektronoxydation entstehenden Carboniumionen **5** andererseits, welche beide als Zwischenprodukte betrachtet werden. Wie aus Schema 1 zu ersehen ist, nimmt man an, dass das Radikal **4** bzw. das Carboniumion **5** aus dem zuerst gebildeten Alkoxy-Blei(IV)-acetat **1** über einen Übergangszustand vom Typ **2** und eventuell das entsprechende Alkoxyradikal **3** entsteht [1–5].

Um den in Schema 1 vorgeschlagenen Mechanismus für die  $\beta$ -Fragmentierung von Alkoholen bei der BTA-Reaktion näher zu studieren, haben wir nun die Produkte untersucht, die bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol (I), Cyclopropylmethylcarbinol (X) und Cyclobutylcarbinol (XVII) mit BTA in Benzol entstehen. Die Oxydationen wurden bei einem Alkohol:BTA-Molverhältnis 1:1–1,2, entweder thermisch in siedendem Benzol oder photolytisch in Benzol bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Resultate dieser Umsetzungen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> II. Teil (17. Mitteilung), vgl. [1].

<sup>2)</sup> Anfragen an M. Lj. M., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Studentski trg 16, P. O. Box 550, Belgrade, Yugoslavia.

Schema 1.  $\beta$ -Fragmentierung bei der BTA-Reaktion von Alkoholen

 Tabelle 1. Produkte der BTA-Reaktion von Cyclopropylcarbinol,  $\triangleleft\text{-CH}_2\text{OH}$  (I)

Produkte (R- = $\triangleleft$ -)	Ausbeuten in %	
	Thermische Reaktion	Photolytische Reaktion
Cyclopropancarbaldehyd, R-CHO (II) <sup>a)</sup>	~1	~1
Cyclopropancarbonsäure, R-COOH (III) <sup>b)</sup>	1,5	1,5
Cyclopropylmethyl-cyclopropancarboxylat, R-CH <sub>2</sub> OCOR (IV) <sup>c)</sup>	4,5	5
Cyclopropylcarbinol, R-CH <sub>2</sub> OH (I) <sup>a)</sup>	16	20
Cyclopropylmethyl-formiat, R-CH <sub>2</sub> OCHO (V) <sup>a)</sup>	3,5	3
Cyclopropylmethyl-acetat, R-CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> (VI) <sup>a)</sup>	54	45
Cyclopropylmethyl-phenyl-äther, R-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (VII) <sup>a)</sup>	1	1,5
1,2,4-Triacetoxybutan, AcOCH <sub>2</sub> -CH(OAc)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OAc (VIII) <sup>d)</sup>	~1	<sup>c)</sup>
1,3-Diacetoxy-2-acetoxymethyl-propan, AcOCH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> OAc)-CH <sub>2</sub> OAc (IX) <sup>d)</sup>	~0,5	<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Isoliert durch Destillation des Neutralteils aus dem Reaktionsgemisch und anschliessende Gas-Chromatographie.

<sup>b)</sup> Aus dem Säureanteil isoliert.

<sup>c)</sup> Durch Gas-Chromatographie aus dem Destillationsrückstand des Neutralteils isoliert. Identifiziert durch Hydrolyse zu Carbonsäure III und Alkohol I.

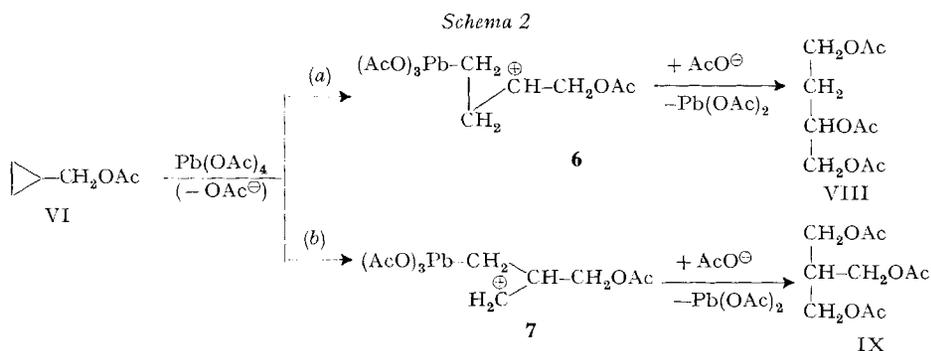
<sup>d)</sup> Durch Säulenchromatographie an Kieselgel aus dem Destillationsrückstand des Neutralteils isoliert.

<sup>e)</sup> Nicht bestimmt.

**Cyclopropylcarbinol** (I, Tabelle 1). – Weder unter thermischen noch unter photolytischen Bedingungen lieferte die BTA-Reaktion von Cyclopropylcarbinol (I) Fragmentierungsprodukte wie Cyclopropyl-acetat und/oder offenkettige Verbindungen, die sich von den nach Spaltung der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung intermediär gebildeten Cyclopropylradikalen und -kationen (Schema 1, **4** und **5**,  $\text{R}'\text{R}''\text{CH} = \triangleleft\text{CH}$ ) ableiten liessen.

Dies steht im Gegensatz zu der erhaltenen Ausbeute von 11% an Fragmentierungsprodukten im Fall der BTA-Reaktion von Cyclohexylcarbinol [1], stimmt aber mit der früher berichteten Tatsache überein, dass im allgemeinen Cyclopropylradikale und -kationen nicht leicht gebildet werden [6-10]. Speziell ist darauf hinzuweisen, dass im Fall der thermischen Zersetzung von Cyclopropylmethyl-hypochlorit (wo zunächst auch ein Radikal vom Typ **3** (Schema 1,  $R'R''CH = \triangleleft$ ) gebildet wird) keine Substanzen erhalten wurden [8], die sich von einem intermediär gebildeten Cyclopropylradikal ableiten lassen.

Die Bildung von kleinen Mengen von 1,2,4-Triacetoxybutan (VIII) und 1,3-Diacetoxy-2-acetoxymethyl-propan (IX) durch Ringöffnung bei der BTA-Reaktion von I ist nicht überraschend, denn es ist bekannt, dass Cyclopropankohlenwasserstoffe unter der Einwirkung von BTA in Essigsäure eine oxydative Ringöffnung erleiden [11]. In unserem Fall bewirkt jedoch der elektronenanziehende  $-CH_2OAc$ -Substituent eine Verminderung der Elektronendichte im Cyclopropanring, was zur Folge hat, dass der elektrophile Angriff von BTA (oder von davon abgeleiteten Partikeln wie  $+Pb(OAc)_3$ ) am Dreiring des zunächst gebildeten Cyclopropylmethyl-acetats (VI, Schema 2) nur noch langsam erfolgt. Zudem ist das Verhältnis der «unsymmetrischen» (Weg *a*) zur «symmetrischen» (Weg *b*) Ringöffnung nur etwa 2:1, wahrscheinlich, weil das auf dem Wege (*a*) entstehende sekundäre Carboniumion **6**, das zum «unsymmetrischen» Triacetat VIII führt, nicht stabiler ist als das auf dem Wege (*b*) entstehende primäre Carboniumion **7**, das zum «symmetrischen» Triacetat IX führt. In besonderen Versuchen konnte gezeigt werden, dass Cyclopropylmethyl-acetat (VI) mit BTA in siedendem Benzol oder sogar in Essigsäure bei 80° nur langsam reagiert; innerhalb 18-30 Stunden wurden nur wenige Prozente in die Triacetate VIII und IX (wiederum im Verhältnis von ungefähr 2:1) übergeführt.



Die Isolierung einer kleinen Menge von Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (VII) aus dem Reaktionsgemisch war nicht unerwartet, da es bekannt ist, dass bei Alkoholen, die sehr langsam mit BTA reagieren, das intermediär entstehende Alkoxy-Radikal mit dem Lösungsmittel oder mit dem ursprünglichen Alkohol eine intermolekulare Ätherbildung eingeben kann [12] [13]. Der Phenyläther VII (und andere Phenyläther in ähnlichen Reaktionen [12]) könnten nach einem ähnlichen Mechanismus gebildet werden (Schema 3), wie es für die intramolekulare Ätherbildung aus  $\gamma$ -Phenylalkanolen mit BTA postuliert wurde [14] [15]. Danach würde nach der Addition eines Cyclo-

propylmethoxy-Radikals **8** an Benzol der als Übergangszustand oder Zwischenprodukt auftretende  $\sigma$ -Komplex vom Typ **9** unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms in den Äther VII übergehen.

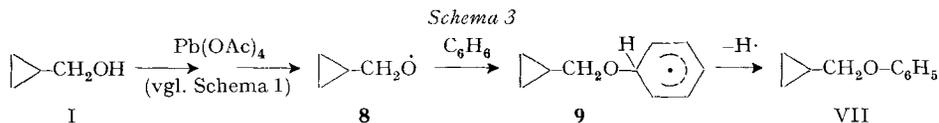


Tabelle 2. Produkte der thermischen BTA-Reaktion von Cyclopropyl-methyl-carbinol,  $\text{>CHOH-CH}_3$  (X)

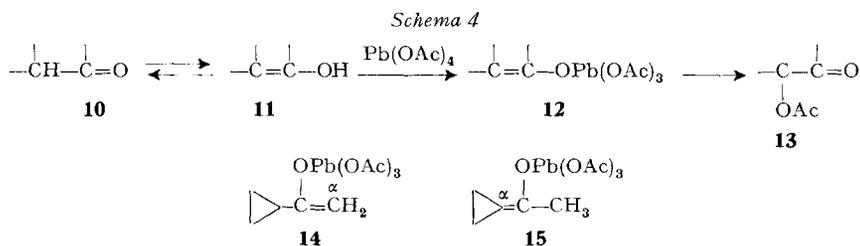
Produkte (R- = $\text{>}$ )	Ausbeuten in %
Cyclopropyl-methyl-ke-ton, R-CO-CH <sub>3</sub> (XI) <sup>a)</sup>	11
Acetoxymethyl-cyclopropyl-ke-ton, R-CO-CH <sub>2</sub> OAc (XII) <sup>a)</sup>	3
Cyclopropan-carbonsäure, R-COOH (III) <sup>b)</sup>	~1
Cyclopropyl-methyl-carbinol, R-CHOH-CH <sub>3</sub> (X) <sup>a)</sup>	16
$\alpha$ -Cyclopropyläthyl-acetat, R-CH(OAc)-CH <sub>3</sub> (XIII) <sup>a)</sup>	49
Cyclopropylglyoxal-säure, R-CO-COOH (XIV) <sup>c)</sup>	~0,3

a), b) Vgl. entsprechende Anmerkungen zu Tabelle 1.

c) Diese Verbindung wurde als Methylester, R-CO-COOCH<sub>3</sub> (XIVa), nach folgendem Arbeitsgang isoliert: Der Neutralteil aus dem Reaktionsgemisch wurde destilliert, der Rückstand hydrolysiert, mit Diazomethan behandelt und gas-chromatographiert.

**Cyclopropyl-methyl-carbinol** (X, Tabelle 2). - Verglichen mit der kleinen Ausbeute an Aldehyd bei der BTA-Reaktion der primären Alkohole Cyclopropylcarbinol (I, Tabelle 1) und Cyclobutylcarbinol (XVII, Tabelle 3), wird der sekundäre Alkohol Cyclopropyl-methyl-carbinol (X) zu einem erheblichen Teil zu Cyclopropyl-methyl-ke-ton (XI) oxydiert (Ausbeute ~14%, wenn man auch die aus dem Keton XI stam-menden Oxydationsprodukte XII und XIV berücksichtigt). Dieser Befund stimmt mit den Resultaten überein, die bei der BTA-Reaktion anderer sekundärer Alkohole gefunden wurden, besonders solcher, bei denen nur eine geringe oder praktisch keine intramolekulare Ätherbildung und/oder  $\beta$ -Fragmentierung auftritt [2] [4] [12] [16].

Acetoxymethyl-cyclopropyl-ke-ton (XII) entsteht beim weiteren Angriff von BTA auf das zunächst gebildete Keton XI. Die  $\alpha$ -Acetoxylierung von Ketonen mittels BTA ist eine gut bekannte Reaktion [17]. Man nimmt an, dass dieser Vorgang (Schema 4) über die Enolform **11** des Ketons **10** zum Bleiester **12** führt, der dann in das Acetoxy-ke-ton **13** umgewandelt wird [18]. Obwohl bei Cyclopropyl-methyl-ke-ton (XI) zwei



Möglichkeiten für die Enolisierung und  $\alpha$ -Acetoxylierung bestehen (in den Formeln **14** und **15**, Schema 4, ersichtlich), wird überwiegend oder ausschliesslich die Methylgruppe angegriffen (**14**), wobei Acetoxymethyl-cyclopropyl-keton (XII) entsteht. Zur Erklärung kann man anführen, a) dass im Enol-Bleiester **15** die Cyclopropanwasserstoffatome den intra- oder intermolekularen Angriff einer Acetoxygruppe auf die  $\alpha$ -Stellung (die bei **15** dem Cyclopropanring angehört) sterisch behindern<sup>3)</sup>, und b) dass der Enol-Bleiester **14** wegen der Konjugations-ähnlichen Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und dem Cyclopropanring stabiler ist als das «unkonjugierte» gespannte Cyclopropylidenderivat **15** [21] [22]. Eine weitere BTA-Acetoxylierung von Acetoxymethyl-cyclopropyl-keton (XII) findet nicht (wie normalerweise bei einfachen Ketonen [17]) am anderen, noch unsubstituierten  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (das hier dem Cyclopropanring angehört) statt, sondern vermutlich aus denselben Gründen wie oben erwähnt, wiederum in derselben  $\alpha$ -Stellung, die bereits eine Acetoxygruppe trägt, wie die Bildung einer kleinen Menge Cyclopropylglyoxalsäure (XIV) zeigt. Diese Säure XIV kann sowohl durch Hydrolyse von Triacetoxymethyl-cyclopropyl-keton  $\triangleleft\text{-CO-C(OAc)}_3$  (XV) entstanden sein, als auch durch Oxydation des entsprechenden, durch Hydrolyse des primär gebildeten Diacetoxymethyl-cyclopropyl-ketons  $\triangleleft\text{-CO-CH(OAc)}_2$  (XVI) entstehenden Ketoaldehyds.

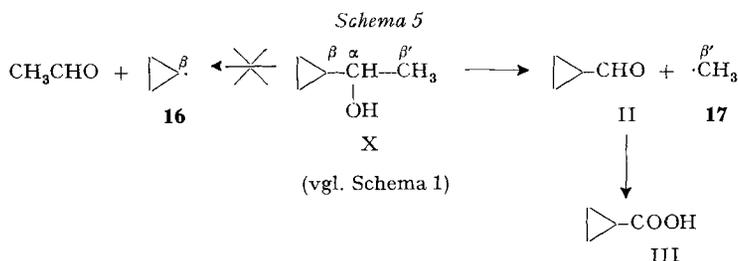
Acetoxymethyl-cyclopropyl-keton (XII) konnte auch bei direkter Behandlung von Cyclopropyl-methyl-keton (XI) mit BTA in siedendem Benzol in 20% Ausbeute erhalten werden. Durch Gas-Chromatographie konnten aus dem Destillationsrückstand zwei weitere Produkte mit längeren Retentionszeiten abgetrennt werden (Ausbeuten ca. 1,7 und 1,3%). Dabei könnte es sich um die Diacetoxymethyl- und Triacetoxymethyl-cyclopropyl-ketone XVI und XV handeln. Dafür spricht auch, dass man aus dem Gemisch, das diese zwei Produkte enthält, nach Hydrolyse und Veresterung mit Diazomethan wiederum den Cyclopropylglyoxalsäure-methylester (XIVa) erhält.

Wie Cyclopropylcarbinol (I) lieferte auch Cyclopropyl-methyl-carbinol (X, Schema 5) keine Produkte einer  $\beta$ -Fragmentierung, die über das Cyclopropylradikal (**16**) und/oder Cyclopropylkation entstehen müssten<sup>4)</sup>.

Andererseits ist die Anwesenheit einer kleinen Menge ( $\sim 1\%$ ) Cyclopropancarbonsäure (III, Schema 5, Tabelle 2), die durch Oxydation des zunächst gebildeten Cyclopropancarbaldehyd-Fragments (II, Schema 5) entstanden ist [3] [12], ein Hinweis darauf, dass bei der BTA-Reaktion eine geringfügige Fragmentierung von Cyclopropyl-methyl-carbinol (X) unter Spaltung der  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Bindung (Schema 5) und Bildung von Methylradikal (**17**) und Cyclopropanaldehyd (II) stattgefunden hat.

3) Sterische Hinderung des  $\alpha$ -Angriffs spielt vielleicht eine wichtige Rolle bei der BTA- $\alpha$ -Acetoxylierung von Ketonen. So werden Pregnan-20-on-Derivate an der 21- $\text{CH}_3$ -Gruppe acetoxyliert (und nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil an der 17- $\text{CH}$ -Gruppe des Cyclopentan-D-Rings) [17] [19]; 2-Alkyl-cyclohexanone werden durch BTA hauptsächlich an der unsubstituierten 6- $\text{CH}_2$ -Gruppe des Sechsrings acetoxyliert [20].

4) Bei der Behandlung mit BTA erleiden gewöhnlich sekundäre Alkohole ( $\text{R-CHOH-CH}_3$ ) eher eine R-C-Fragmentierung als die entsprechende primäre Alkohole ( $\text{R-CH}_2\text{OH}$ ), und zwar wegen der im Vergleich zum Formaldehyd-Fragment grösseren Stabilität des Acetaldehyd-Fragments [2] [4].


 Tabelle 3. Produkte der BTA-Reaktion von Cyclobutylcarbinol,  $\triangle - \text{CH}_2\text{OH}$  (XVII)

Produkte (R = $\triangle$ )	Ausbeute in %	
	Thermische Reaktion	Photolytische Reaktion
Cyclobutancarbaldehyd, R-CHO (XVIII) <sup>a)</sup>	~0,5	~0,5
Cyclobutancarbonsäure, R-COOH (XIX) <sup>b)</sup>	1	1
Cyclobutylmethyl-cyclobutancarboxylat, R-CH <sub>2</sub> OCOR (XX) <sup>c)</sup>	1,5	2
Cyclobutyl-acetat, R-OCOCH <sub>3</sub> (XXI) <sup>a)</sup>	6	7
Cyclopropylmethyl-acetat, $\triangleright - \text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ (VI) <sup>a)</sup>	12	11
Cyclobutylcarbinol, R-CH <sub>2</sub> OH (XVII) <sup>a)</sup>	11	13
Cyclobutylmethyl-formiat, R-CH <sub>2</sub> OCHO (XXII) <sup>a)</sup>	3	6
Cyclobutylmethyl-acetat, R-CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> (XXIII) <sup>a)</sup>	51	42

<sup>a), b), c)</sup> Vgl. die entsprechenden Anmerkungen zu Tabelle 1.

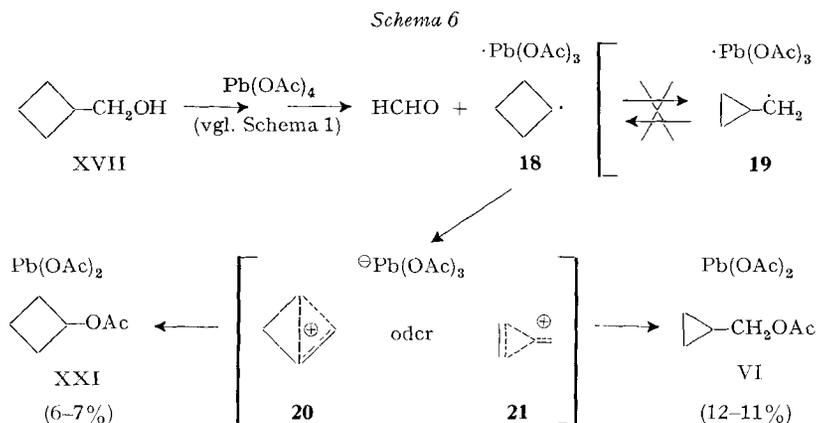
**Cyclobutylcarbinol** (XVII, Tabelle 3). - Die BTA-Reaktion von Cyclobutylcarbinol (XVII) war aus zwei Gründen interessant.

a) Cyclobutylcarbinol (XVII) liefert einen erheblichen Anteil (18%) an Produkten, die über eine  $\beta$ -Fragmentierung gebildet werden. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen [6-8], in denen für das Cyclobutylradikal eine im Vergleich zum Cyclopropylradikal erhöhte Stabilität gefunden wurde. Anhand dieses Befundes über die  $\beta$ -Fragmentierung von Cyclobutylcarbinol (XVII) und unter Berücksichtigung der Resultate der hier beschriebenen BTA-Reaktionen von Cyclopropylcarbinol (I, Tabelle 1) und Cyclopropyl-methyl-carbinol (X, Tabelle 2) kann angenommen werden, dass die Stabilität der Radikale in der Reihenfolge: Cyclopropyl < Methyl < Cyclobutyl zunimmt<sup>5)</sup>, allerdings wenn man gleichzeitig annimmt, dass die Leichtigkeit, mit der ein Kohlenstoffradikal während der BTA-Reaktion aus einem Zwischenprodukt mit Alkoxyradikal-Charakter abgespalten wird (Schema 1:  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ , oder  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ ), ein Mass für die Stabilität dieses Kohlenstoffradikals ist.

b) Der Anteil der  $\beta$ -Fragmentierung bei der BTA-Reaktion ist beim Cyclobutylcarbinol (XVII, Tabelle 3, Schema 6) grösser (18%) als beim Cyclohexylcarbinol (11%) [1]; zudem liefert XVII zwei Fragmentierungsprodukte, nämlich Cyclobutylacetat (XXI) mit unverändertem Grundgerüst, und durch Ringverengung entste-

<sup>5)</sup> Auf Grund von Untersuchungen über die thermische Zersetzung einiger Alkylhypochlorite wurde dieselbe Stabilitätsreihe gefunden [8].

hendes Cyclopropylmethyl-acetat (VI). Diese Resultate stimmen nicht überein mit denjenigen anderer Reaktionen, die über Cyclobutylradikale verlaufen: Cyclobutylradikale **18** (Schema 6) bilden sich weniger leicht als Cyclohexylradikale [6] [7] und normalerweise liefern sie keine umgelagerten Produkte, die sich vom Cyclopropylmethyl-Radikale (**19**) ableiten [6–8]<sup>6</sup>). Die Resultate der  $\beta$ -Fragmentierung von Cyclobutylcarbinol (XVII) stimmen dagegen gut mit experimentellen Befunden bei Reak-



tionen von Cyclobutylderivaten überein, die nach einem Carboniumion-Mechanismus, formal über ein Cyclobutylkation, verlaufen: Derartige Reaktionen sind in der Tat schneller als entsprechende Reaktionen mit Cyclohexyl-Kationen [10] [26] und liefern meistens ein Gemisch von verschiedenen Produkten, wovon ein kleiner Teil sich vom Allylmethyl-Kation<sup>7</sup>), die Hauptmenge jedoch vom Cyclobutyl-Kation und vom daraus sich durch Umlagerung bildenden Cyclopropylmethyl-Kation ableitet [9] [25–28]<sup>8</sup>). Die zwei letzteren Kationen (Schema 6) liegen wahrscheinlich als schnell ineinander übergehende Zwischenprodukte vom unsymmetrischen (Bicyclobutonium) Typ **20** [9] [22] [26] [27] oder vom symmetrischen bisektionalen Typ **21** [26] [28] vor. Dass bei der BTA-Reaktion von Cyclobutylcarbinol (XVII) beide isomeren Fragmentierungsacetate XXI und VI (Schema 6) gefunden werden, spricht sehr für den vorgeschlagene-

<sup>6</sup>) Reaktionen, die über intermediäre Cyclobutylradikale (oder Cyclopropylmethyl-Radikale) verlaufen, liefern Produkte, die entweder noch den ursprünglichen Ring enthalten und/oder sich vom umgelagerten, offenkettigen Allylmethyl-Radikal ableiten [6–9] [23] [24].

<sup>7</sup>) Allylcarbinyl-acetat wurde bei der BTA-Reaktion von Cyclobutylcarbinol (XVII) nicht gefunden. Allerdings würde diese Verbindung, falls sie überhaupt entsteht, von BTA unter Bildung Acetoxyderivaten angegriffen.

<sup>8</sup>) Bei der BTA-Reaktion von Cyclobutylcarbinol (XVII) wurde (was bei Umlagerungsreaktionen dieses Typs nicht üblich ist) wesentlich mehr vom umgelagerten Fragmentierungsprodukt Cyclopropylmethyl-acetat (VI) gefunden als vom nicht umgelagerten Fragmentierungsprodukt Cyclobutyl-acetat (XXI) (vgl. Tabelle 3 und Schema 6). Eine ähnliche Produktverteilung findet man bei der Umsetzung von Cyclobutanol (oder Cyclopropylcarbinol) mit Thionylchlorid zu den isomeren Chloriden [25]. Auf Grund dieser Resultate könnte man auf einen irreversibel Carboniumion-Mechanismus schliessen, bei dem die intermediäre Kationen vom Typ **20** oder **21** (und auch das entsprechende, zuerst gebildete Alkylradikal **18**) durch Paarung oder Komplexbildung mit im Reaktionsgemisch vorhandenen geladenen oder ungeladenen Pb<sup>III</sup>- und Pb<sup>VI</sup>-haltigen Teilchen mehr oder weniger fixiert sind.

nen allgemeinen Mechanismus der  $\beta$ -Fragmentierung von Alkoholen mit BTA (Schema 1) [1-5], der über intermediäre Alkylradikal-Fragmente (4) und über die daraus oxydativ entstehenden Carboniumionen (5) verläuft.

Im Gegensatz zum Cyclopropylcarbinol (I, Tabelle 1 und Schema 2) konnte beim Cyclobutylcarbinol (XVII) keine oxydative Ringspaltung beobachtet werden, auch nicht wenn man Cyclobutylmethyl-acetat (XXIII) mit BTA in Benzol oder Essigsäure längere Zeit auf 80° erhitzte. Dieser Befund passt auf die bekannten Stabilitätsverhältnisse kleiner Ringe, nämlich dass Vierringe stabiler sind als Dreiringe<sup>9)</sup>.

Die Bildung der Aldehyde II und XVIII in geringen Mengen [3] [4] [12] [16] [29]<sup>10)</sup>, der entsprechenden Carbonsäuren III und XIX [12] und ihrer Ester IV und XX [12]<sup>10)</sup>, der Formiate V und XXII sowie der Acetate der Ausgangsalkohole VI, XIII und XXIII [12] [31] (wobei die Acetate in allen drei Fällen das Hauptprodukt waren) wurde bereits an den erwähnten Stellen ausführlich diskutiert.

Es ist zu beachten, dass die BTA-Reaktion von Cyclopropylcarbinol (Tabelle 1) und Cyclobutylcarbinol (Tabelle 3) dieselben Produkte in ähnlicher Ausbeute liefert, gleich ob sie thermisch oder photolytisch durchgeführt wird. Darauf gestützt kann man annehmen, dass die Mechanismen, die die Bildung der verschiedenen Produkte bei der BTA-Reaktion in Benzol kontrollieren, im wesentlichen unabhängig sind von der Art der Durchführung (thermisch oder photochemisch).

Wir danken der SERBISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN UND KÜNSTE und dem JUGOSLAWISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimentelles<sup>11)</sup>.** - Die Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert. Gas-chromatographische Analysen sowie präparative Trennungen in kleinem Maßstab wurden auf einem PERKIN-ELMER-Gerät Modell 116-E (mit einem Thermistor-Detektor ausgerüstet) ausgeführt, und zwar mit Säulen der Dimensionen 2 m x 4 mm und 6 m x 8 mm, gefüllt mit Apiezon L auf Celite (30%) oder Polyäthylenglykol 1500 auf Celite (35%). Die IR.-Spektren wurden auf PERKIN-ELMER-Geräten (Modelle 137B und 337) in CCl<sub>4</sub> aufgenommen, die NMR.-Spektren auf einem VARIAN-A-60 A-Spektrometer, mit Tetramethylsilan als internem Standard und CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel.

**Ausgangsmaterialien:** Cyclopropylcarbinol (Sdp. 123°,  $n_D^{25} = 1,4304$  [32] [33]) wurde in 65-proz. Ausbeute bei der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von käuflicher Cyclopropan-carbonsäure erhalten. Cyclopropyl-methyl-carbinol (Sdp. 122-123°,  $n_D^{20} = 1,4315$  [34] [35]) wurde in 70-proz. Ausbeute durch NaBH<sub>4</sub>-Reduktion [36] von käuflichen Cyclopropyl-methyl-eton hergestellt. Cyclobutylcarbinol (Sdp. 141-142°,  $n_D^{20} = 1,4447$  [33] [37]) wurde in 75-proz. Ausbeute bei der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion [37] von käuflicher Cyclobutancarbonsäure erhalten. Vor dem Gebrauch wurden die Ausgangsstoffe getrocknet, durch Destillation gereinigt und ihre Reinheit durch Gas-Chromatographie kontrolliert.

**BTA-Reaktionen:** Die Herstellung von Pb(OAc)<sub>4</sub>, das Trocknen von Reagenzien und Lösungsmitteln und die thermischen BTA-Oxydationen in Benzol bei 80° in Gegenwart von wasserfreiem CaCO<sub>3</sub> wurden nach früheren Angaben [3] [4] [38] ausgeführt. Es wurden jeweils 0,1 Mol Alkohol,

<sup>9)</sup> Dass bei der BTA-Reaktion von Cyclobutylcarbinol (XVII) keine intramolekulare, zu 2-Oxabicyclo[2.1.1]hexan führende Ätherbildung beobachtet wird, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in diesem Falle der Übergangszustand für die homolytische Wasserstoff-Verschlebung energetisch sehr ungünstig ist (da der Abstand zwischen dem  $\delta$ -C-Atom und dem Sauerstoffatom im intermediären Alkoxyradikal grösser ist als der günstige Abstand von 2,5-2,7 Å [5]) und dass der bicyclische Äther eine sehr grosse Ringspannung aufweisen dürfte.

<sup>10)</sup> Vgl. auch [8] und [30] über die Bildung ähnlicher Produkte aus auf anderem Weg entstandenen Alkoxyradikalen.

<sup>11)</sup> Wir danken Herrn Dr. D. JEREMIĆ für die Aufnahme und Diskussion von IR.- und NMR.-Spektren, sowie Frau R. TASOVAC für die Ausführung der Mikroanalysen.

0,102–0,105 Mol  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  und 0,102–0,105 Mol wasserfreies  $\text{CaCO}_3$  in 120–150 ml absolutem Benzol angesetzt. Für Ansätze dieser Grösse betragen die Reaktionszeiten (bis zum vollständigen Verbrauch des vierwertigen Bleis) für Cyclopropylcarbinol 18 Std., für Cyclopropyl-methyl-carbinol 30 Std., für Cyclobutylcarbinol 12 Std. und für Cyclopropyl-methyl-eton mehr als 48 Std. Die photolytischen BTA-Oxydationen wurden in Benzol bei Zimmertemperatur in einem Pyrex-Gefäss ausgeführt. Die Hochdrucklampe HANAU Q 81 befand sich dabei in einem wassergekühlten Pyrex-Kühlfinger [39]. Die Ansätze bestanden aus 0,025 Mol Alkohol, 0,030 Mol  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , 0,030 Mol absolutem Pyridin und 200–250 ml absolutem Benzol; die Reaktionszeit (bis zum vollständigen Verschwinden von  $\text{Pb}^{IV}$ ) betrug 8–12 Std.

*Identifizierung der Produkte:* Der Neutralteil des Reaktionsgemisches [4] wurde über eine VIGREUX-Kolonne fraktioniert destilliert; aus dem Destillat wurden die einzelnen Produkte durch präparative Gas-Chromatographie isoliert. Die im Destillationsrückstand enthaltenen Produkte wurden entweder direkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0,05–0,2 mm Korngrösse) getrennt oder zunächst durch Kochen in 1N methanolischen KOH unter Rückfluss hydrolysiert und die neutralen und sauren Hydrolyseprodukte durch Gas-Chromatographie getrennt, die Säuren entweder als solche oder, nach Behandlung mit Diazomethan, in Form ihrer Methylester. Die sauren Anteile des Reaktionsgemisches (falls überhaupt vorhanden) wurden aus dem  $\text{NaHCO}_3$ -Waschwasser erhalten [4], indem man dieses ansäuerte, mit Äther extrahierte, die im Extrakt enthaltenen Säuren eventuell mit Diazomethan veresterte und durch Gas-Chromatographie auftrennte. Die so isolierten Produkte wurden anhand von IR.- und NMR.-Spektren charakterisiert, wo nötig und möglich wurden Mikroanalysen ausgeführt und der Brechungsindex gemessen. Zur Identifikation wurden diese Daten und die Retentionszeiten mit denjenigen authentischer, auf anderem Weg erhaltener Substanzproben verglichen.

Cyclopropancarbonsäure (III), Cyclopropyl-methyl-eton (XI) und Cyclobutancarbonsäure (XIX) waren im Handel erhältliche Präparate. Die folgende Reaktionsprodukte wurden für Vergleichszwecke nach anderen Methoden hergestellt: Cyclopropancarbaldehyd (II), Sdp. 98–99° [40]; Cyclopropylmethyl-acetat (VI), Sdp. 134–136° [10] [33]; 1,2,4-Triacetoxybutan (VIII) mit IR.-Absorptionsbanden bei 1735, 1255, 1225  $\text{cm}^{-1}$  [41]; 1,3-Diacetoxy-2-acetoxymethyl-propan (IX) mit IR.-Absorptionsbanden bei 1730, 1250, 1235  $\text{cm}^{-1}$  [42];  $\alpha$ -Cyclopropyläthyl-acetat (XIII), Sdp. 137–139° [35] [43]; Cyclopropylglyoxalsäure-methylester (XIVa) mit IR.-Absorptionsbanden bei 1738, 1718, 1275  $\text{cm}^{-1}$  und NMR.-Signalen bei 3,8  $\delta$  (3H, Singlett,  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-$ ), 2,6  $\delta$  (1H, Multiplett,  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ ), 1,1  $\delta$  (4H, Multiplett,  $\text{H}_2\text{C}<$  Ringprotonen) [44]; Cyclobutancarbaldehyd (XVIII), Sdp. 113–115°, IR.: 1710  $\text{cm}^{-1}$  [45]; Cyclobutyl-acetat (XXI), Sdp. 130–132° [10] [46]; Cyclobutylmethyl-acetat (XXIII), Sdp. 150–152° [33] [47].

Aus der BTA-Reaktion von Cyclopropylcarbinol wurden noch folgende Produkte isoliert: Cyclopropylmethyl-formiat (V), IR.-Spektrum: 1730 und 1180  $\text{cm}^{-1}$ ; Cyclopropylmethyl-phenyläther (VII), IR.-Spektrum: 1250 und 1070  $\text{cm}^{-1}$ ;

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (148,20) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 81,00 H 8,28%

und Cyclopropylmethyl-cyclopropancarboxylat (IV) [8], IR.-Spektrum: 1750  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR.-Spektrum: 3,85  $\delta$  (2H, Dublett,  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-$ ), 0,8  $\delta$  (10H, Multiplett, Ringprotonen). IV wurde auch durch Hydrolyse des Destillationsrückstandes (wie oben beschrieben) zu Cyclopropylcarbinol und Cyclopropancarbonsäure charakterisiert.

Cyclobutylmethyl-cyclobutancarboxylat (XX), aus der BTA-Reaktion von Cyclobutylcarbinol, wurde durch Hydrolyse des Destillationsrückstandes (wie oben beschrieben) zu Cyclobutylcarbinol und Cyclobutancarbonsäure nachgewiesen.

Acetoxymethyl-cyclopropyl-eton (XII), das aus der BTA-Reaktion von Cyclopropyl-methyl-carbinol (X) isoliert wurde, konnte auch in 20-proz. Ausbeute durch Behandeln von Cyclopropyl-methyl-eton (XI) mit BTA im siedenden Benzol erhalten werden: IR.-Spektrum: 1760, 1720, 1230  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR.-Spektrum: 4,60  $\delta$  (2H, Singlett,  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-$ ), 1,60–2,01  $\delta$  (4H, Multiplett,  $\text{H}_2\text{C}<$  Ringprotonen);  $n_D^{20} = 1,4490$  ( $n_D^{20} = 1,4497$ , Sdp. 98–100°/15 Torr nach [48]).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$  (142,15) Ber. C 59,14 H 7,09% Gef. C 59,20 H 7,31%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Lj. MIHAILOVIĆ, A. MILOVANOVIĆ, S. KONSTANTINOVIĆ, J. JANKOVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ & R. E. PARTCH, *Tetrahedron* 25 (1969), im Druck.
- [2] M. Lj. MIHAILOVIĆ, M. JAKOVljeVIĆ, V. TRIFUNOVIĆ, R. VUKOV & Ž. ČEKOVIĆ, *Tetrahedron* 24, 6959 (1968).
- [3] M. Lj. MIHAILOVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, V. ANDREJEVIĆ, R. MATIĆ & D. JEREMIĆ, *Tetrahedron* 24, 4947 (1968).
- [4] M. Lj. MIHAILOVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, Z. MAKSIMOVIĆ, D. JEREMIĆ, Lj. LORENC & R. I. MAMUZIĆ, *Tetrahedron* 21, 2799 (1965).
- [5] K. HEUSLER & J. KALVODA, *Angew. Chem.* 76, 518 (1964); *Angew. Chem. intern. Edit.* 3, 525 (1964), und dortige Literaturreferenzen.
- [6] H. HART & D. P. WYMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4891 (1959), und dortige Literaturreferenzen.
- [7] C. WALLING & P. S. FREDRICKS, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3326 (1962), und dortige Literaturreferenzen.
- [8] D. B. DENNEY & J. W. HANIFIN, JR., *J. org. Chemistry* 29, 732 (1964).
- [9] D. BRESLOW, Rearrangements in Small Ring Compounds, in «Molecular Rearrangements», Ed. P. DE MAYO, Teil I, S. 233–294, Interscience, New York 1963 (Übersichtsartikel).
- [10] J. D. ROBERTS & V. C. CHAMBERS, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5034 (1951); E. F. COX, M. C. CASEIRO, M. S. SILVER & J. D. ROBERTS, *ibid.* 83, 2719 (1961).
- [11] R. J. OUELLETTE & D. L. SHAW, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1651 (1964). Vgl. auch R. J. OUELLETTE, D. L. SHAW & A. SOUTH, JR., *ibid.* 86, 2744 (1964); R. J. OUELLETTE, A. SOUTH, JR., & D. L. SHAW, *ibid.* 87, 2602 (1965); S. MOON, *J. org. Chemistry* 29, 3456 (1964); R. CRIEGEE & A. RIMMELIN, *Chem. Ber.* 90, 414 (1957).
- [12] M. Lj. MIHAILOVIĆ, Z. MAKSIMOVIĆ, D. JEREMIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, A. MILOVANOVIĆ & Lj. LORENC, *Tetrahedron* 21, 1395 (1965).
- [13] H. IMMER, M. Lj. MIHAILOVIĆ, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* 45, 753 (1962).
- [14] M. Lj. MIHAILOVIĆ & M. MILORADOVIĆ, *Tetrahedron* 22, 723 (1966).
- [15] M. Lj. MIHAILOVIĆ, L. ŽIVKOVIĆ, Z. MAKSIMOVIĆ, D. JEREMIĆ, Ž. ČEKOVIĆ & R. MATIĆ, *Tetrahedron* 23, 3095 (1967).
- [16] M. Lj. MIHAILOVIĆ, J. BOŠNJAK, Z. MAKSIMOVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ & Lj. LORENC, *Tetrahedron* 22, 955 (1966).
- [17] R. CRIEGEE, Oxidations with Lead Tetraacetate, in «Oxidation in Organic Chemistry», Ed. K. WIBERG, Teil A, S. 305–312, Academic Press, New York 1965 (Übersichtsartikel).
- [18] K. ICHIKAWA & Y. YAMAGUCHI, *J. chem. Soc. Japan* 73, 415 (1952); G. W. K. CAVILL & D. H. SOLOMON, *J. chem. Soc.* 1955, 4426; H. B. HENBEST, D. N. JONES & G. P. SLATER, *J. chem. Soc.* 1961, 4472.
- [19] J. D. COCKER, H. B. HENBEST, G. H. PHILLIPS, G. P. SLATER & D. A. THOMAS, *J. chem. Soc.* 1965, 6, und dortige Referenzen.
- [20] M. Lj. MIHAILOVIĆ, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] R. VAN VOLKENBURGH, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER & C. E. BOORD, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 172 (1949).
- [22] E. VOGEL, *Fortschr. chem. Forsch.* 3, 430 (1955); *Angew. Chem.* 72, 4 (1960) (Allgemeine Übersichtsartikel über kleine Ringe).
- [23] E. RENK, P. R. SHAFER, W. H. GRAHAM, R. H. MAZUR & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1987 (1961).
- [24] A. S. GORDON, S. R. SMITH & C. M. DREW, *J. chem. Physics* 36, 824 (1962).
- [25] J. D. ROBERTS & R. H. MAZUR, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 2509 (1961).
- [26] A. STREITWIESER, JR., «Solvolytic Displacement Reactions», S. 94–141, McGraw-Hill, New York 1962; M. HANACK & H.-J. SCHNEIDER, *Angew. Chem.* 79, 709 (1967), und dortige Literaturreferenzen.
- [27] R. H. MAZUR, W. N. WHITE, D. A. SEMENOV, C. C. LEE, M. S. SILVER & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4390 (1959); E. RENK & J. D. ROBERTS, *ibid.* 83, 878 (1961).
- [28] P. VON R. SCHLEYER & G. W. VAN DINE, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2321 (1966), und dortige Literaturreferenzen.
- [29] R. E. PARTCH, *J. org. Chemistry* 30, 2498 (1965).

- [30] E. L. JENNER, J. org. Chemistry 27, 1031 (1962).
- [31] M. L. J. MIHAILOVIĆ, R. I. MAMUZIĆ, L. J. ŽIGIĆ-MAMUZIĆ, J. BOŠNJAK & Ž. ČEKOVIĆ, Tetrahedron 23, 215 (1967).
- [32] L. I. SMITH & S. MCKENZIE, JR., J. org. Chemistry 15, 74 (1950); C. G. BERGSTROM & S. SIEGEL, J. Amer. chem. Soc. 74, 145 (1952).
- [33] S. SAREL & M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 5416 (1956).
- [34] V. A. SLABEY & P. H. WISE, J. Amer. chem. Soc. 71, 3252 (1949); R. VAN VOLKENBURGH, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER & C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. 71, 3595 (1949).
- [35] C. G. OVERBERGER & A. E. BORCHERT, J. Amer. chem. Soc. 82, 4896 (1960).
- [36] H. SHECHTER, D. E. LEY & L. ZELDIN, J. Amer. chem. Soc. 74, 3664 (1952).
- [37] H. PINES, H. G. RODENBERG & V. N. IPATIEFF, J. Amer. chem. Soc. 75, 6065 (1953).
- [38] M. L. J. MIHAILOVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ & D. JEREMIĆ, Tetrahedron 21, 2813 (1965).
- [39] M. L. J. MIHAILOVIĆ, M. JAKOVLJEVIĆ & Ž. ČEKOVIĆ, Tetrahedron 25 (1969), im Druck.
- [40] H. C. BROWN & C. P. GARG, J. Amer. chem. Soc. 86, 1085 (1964); H. C. BROWN & A. TSUKAMOTO, *ibid.* 86, 1089 (1964).
- [41] G. WAGNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2437 (1894); S. OLSEN, Acta chem. scand. 4, 462, 901 (1950); J. COLONGE & H. ROBERT, Bull. Soc. chim. France 1960, 463.
- [42] R. PAUL & S. TCHELITCHEFF, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 232, 1939 (1951).
- [43] M. HANACK, S. KANG, J. HÄFFNER & K. GÖRBER, Liebigs Ann. Chem. 690, 98 (1965).
- [44] E. ZBIRAL & E. WERNER, Tetrahedron Letters 1966, 2001; Mh. Chem. 97, 1797 (1966).
- [45] B. C. ROQUETTE & W. D. WALTERS, J. Amer. chem. Soc. 84, 4049 (1962); vgl. auch YA. M. SLOBODIN & M. V. BLINOVA, Ž. obšč. Chim. 23, 1994 (1953).
- [46] S. L. FRIESS & R. PINSON, JR., J. Amer. chem. Soc. 74, 1302 (1952).
- [47] J. M. CONIA & J. GORE, Bull. Soc. chim. France 1963, 735.
- [48] H. SCHUBERT & H. LADISCH, J. prakt. Chem. 18, 199 (1962).

## Errata

Helv. 52, 335 (1969), Abhandlung Nr. 40 von GY. FRÁTER, A. HABICH, H.-J. HANSEN & H. SCHMID: Bei der Besprechung der Versuche von MIYASHI, NITTA & MUKAI ist uns ein bedauerlicher, simpler Fehler unterlaufen. Die beschriebene [1a, 3s]-Umlagerung von **a** würde natürlich zu einem unmöglich gespannten Norcaradienon mit *trans*-verknüpftem Dreiring führen, dessen Übergang zu **b** erlaubt, zu **c** hingegen verboten wäre.

Helv. 52, 371 (1969), Abh. Nr. 42 von A. H. WACHTER & W. SIMON: In den Gleichungen (8), (9), (10) und (11) sind die Exponenten «*n*» der letzten Terme zu ersetzen durch «(*n* – 1)»; im Nenner der Gleichungen (8) und (9) und in den Gleichungen (10) und (11) ist der Faktor «(*n* + 1)» des letzten Termes zu ersetzen durch «*n*». In dem auf Gleichung (11) folgenden Satz muss es heissen: ... vom Grad *n* ..., statt ... (*n* + 1) ... – Diese Korrekturen sind ohne jeglichen Einfluss auf die restliche Abhandlung.