

## 22. Über ein neues Verfahren zur Herstellung von Acetylenverbindungen

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

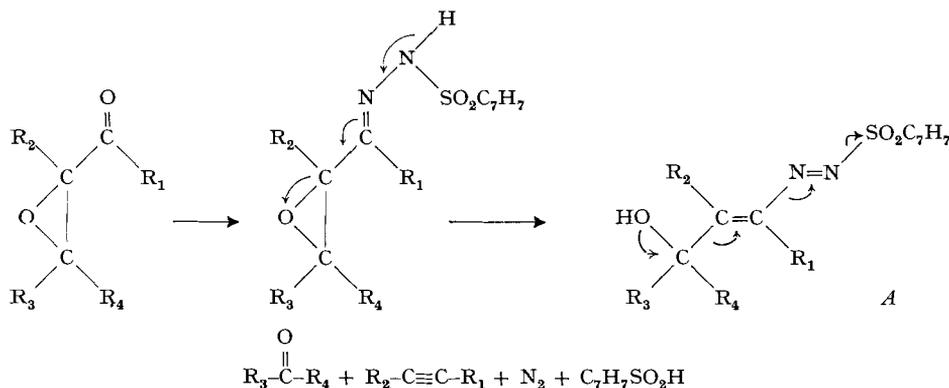
von **P. Wieland**

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika  
der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, Schweiz

(26. XII. 69)

*Summary.* A new method for the preparation of acetylenes by reacting  $\alpha$ -halogeno- or  $\alpha$ -sulfonyloxyketones with *p*-toluenesulfonylhydrazine is reported.

Vor drei Jahren berichteten *Eschenmoser et al.* [2] über die Fragmentierung von  $\alpha, \beta$ -Epoxyketonen mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin, wobei sie für die neue Reaktion unter anderem folgenden Mechanismus postuliert haben:

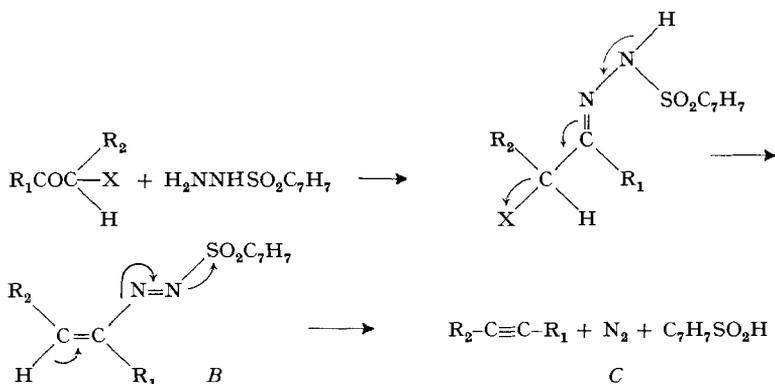


Das intermediäre Auftreten des Zwischenproduktes A konnte inzwischen auf Grund von UV.-Messungen während der Reaktion gesichert werden [3].

Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich Ketone mit einer guten Abgangsgruppe wie z. B. einem Halogenatom oder einer Sulfonyloxygruppe in  $\alpha$ -Stellung bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin verhalten würden. In erster Stufe könnte ebenfalls ein Zwischenprodukt vom Typus A, nämlich die Tosylazoverbindung B entstehen. Da diese infolge des Fehlens der Hydroxygruppe wie in A sich nicht mehr im angegebenen Sinn fragmentieren kann, wäre unter anderem eine Folgereaktion möglich, bei der sie unter Abspaltung von Stickstoff und *p*-Toluolsulfonsäure in die Äthynylverbindung C übergehen würde.

Bei ihren Untersuchungen über die Umsetzung von  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Acetoxycyclohexanon mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin gelang es *Caglioti et al.* [4] tatsächlich, Zwischenprodukte der Formel B zu isolieren. Für diese war jedoch eine Reaktion

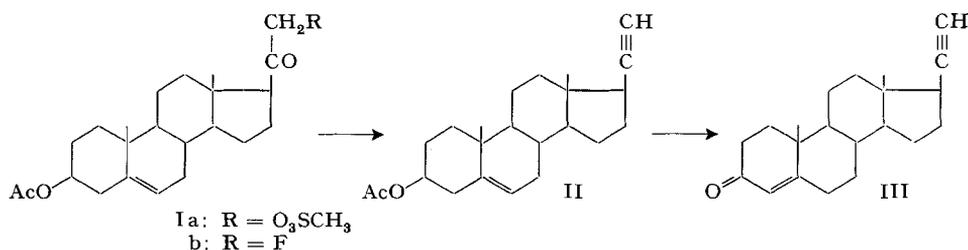
<sup>1)</sup> Über Steroide, 220. Mitteilung (eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen); 219. Mitteilung vgl. [1].



gemäss  $B \rightarrow C$  infolge der Entstehung eines höchstens kurz existenzfähigen Cyclohexins unwahrscheinlich.

Im Falle einer aliphatischen Verbindung oder in einem grossen Ring könnte hingegen eine Weiterreaktion im oben angedeuteten Sinne stattfinden.

Wir setzten nun das  $3\beta$ -Acetoxy-20-oxo-21-mesyloxy- $\Delta^5$ -pregnen (Ia)<sup>2)</sup> unter Zugabe von Kaliumacetat in Methylenchlorid-Eisessig-Lösung mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin um und erhielten tatsächlich nach viertägiger Reaktionszeit die Äthynylverbindung II<sup>3)</sup> in annähernd 50-proz. Ausbeute. In gleicher Weise liess sich auch die 21-Fluorverbindung Ib [6] in II überführen. Durch Verseifung und Oxydation nach *Oppenauer* wurde daraus das 3-Oxo- $\Delta^4$ -pregnen-20-in (III) gewonnen<sup>4)</sup>.



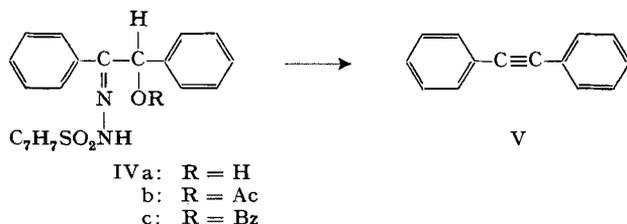
Kürzlich berichteten *Iwadare et al.* [8] über die Zersetzung der Tosylhydrazone von Benzoin IVa, dessen O-Acetat IVb und O-Benzoat IVc, wobei sie neben Desoxybenzoin ebenfalls das entsprechende Acetylen V isolieren konnten. Unter geeigneten Bedingungen erhielten sie V als Hauptprodukt.

Im Gegensatz zu unserer Reaktion, die in annähernd neutralem Medium bei Zimmertemperatur spontan abläuft und eine Isolierung von Zwischenprodukten nicht gestattet, zersetzen die genannten Autoren die isolierten Tosylhydrazone in einem stark alkalischen Milieu unter den Bedingungen der *Bamford-Stevens-Reaktion* [9].

<sup>2)</sup> Hergestellt aus  $3\beta$ -Acetoxy-20-oxo-21-hydroxy- $\Delta^5$ -pregnen [5] durch Umsetzung mit Methansulfonylchlorid in Pyridin. Smp. 193–194° (Zers.).

<sup>3)</sup> Smp. 145–147°; IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2,99; 4,72; 5,77; 8,08  $\mu$ .

<sup>4)</sup> Smp. 154,5–156,5°; IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3,01; 4,74; 6,00; 6,20  $\mu$ ;  $\epsilon_{240nm}$  = 16900 (Feinsprit). Diese Verbindung wurde kürzlich auch von *Krubiner et al.* [7] beschrieben. Als Ausgangsmaterial wurde das bekannte  $3\beta$ -Hydroxy-20-jod- $\Delta^5$ ,<sup>20</sup>-pregnadien verwendet, das nacheinander einer Jodwasserstoffabspaltung und Oxydation unterworfen wurde.



Wie weitere Versuche zeigten, stellt die oben beschriebene Umsetzung von  $\alpha$ -Halogen- bzw.  $\alpha$ -Sulfonyloxyketonen mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin eine allgemein anwendbare und unter milden Bedingungen verlaufende Reaktion zur Herstellung von Acetylenverbindungen dar.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Wieland & G. Anner, *Helv.* 53, 116 (1970).
- [2] A. Eschenmoser, Dorothee Felix & G. Ohloff, *Helv.* 50, 708 (1967); J. Schreiber, Dorothee Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland & G. Anner, *Helv.* 50, 2101 (1967).
- [3] Vortrag von H. Kaufmann, J. Kalvoda & G. Anner am 4. Oktober 1969 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St.Gallen, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 1969, im Druck.
- [4] L. Caglioti, P. Grasselli, F. Morlacchi & G. Rosini, *Chemistry & Ind.* 1968, 25; L. Caglioti & G. Rosini, *ibid.* 1969, 1093.
- [5] M. Steiger & T. Reichstein, *Helv.* 20, 1164 (1937).
- [6] P. Tannhauser, R. J. Pratt & E. V. Jensen, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2658 (1956).
- [7] A. M. Krubiner, N. Gottfried & E. P. Oliveto, *J. org. Chemistry* 34, 3502 (1969).
- [8] T. Iwadare, I. Adachi, M. Hayashi, A. Matsunaga & T. Kitai, *Tetrahedron Letters* 1969, 4447.
- [9] W. R. Bamford & T. S. Stevens, *J. chem. Soc.* 1952, 4735.

### 23. Thermisches Verhalten von *o*-Dipropenylbenzol, Beispiel einer aromatischen [1,7]-sigmatropischen H-Verschiebung

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von H. Heimgartner [1], H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(26. XII. 69)

*Summary.* *cis,cis*-, *cis,trans*- and *trans,trans*-*o*-Dipropenylbenzene (*cis,cis*-, *cis,trans*- and *trans,trans*-**1**) were prepared. At 225° *cis,cis*-**1** isomerises to give *cis,trans*-**1** and vice versa. The isomerisation follows 1. order kinetics. At equilibrium 89% *cis,trans*- and 11% *cis,cis*-**1** are present. It is shown by deuterium labelling that the isomerisation is due to aromatic [1,7*a*] sigmatropic H-shifts. *trans,trans*-**1** rearranges at 225° to yield 2,3-dimethyl-1,2-dihydronaphthalene (**3**). This can be visualized by disrotatory ring closure of *trans,trans*-**1** followed by an aromatic [1,5*s*] H-shift. When *cis,cis*- or *cis,trans*-**1** are heated for 153 hrs at 225° a small amount (3%) of 1-ethyl-1,2-dihydronaphthalene (**5**) is formed.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.