

## Zum Chemismus der Reaktion von 1-(1-Ethynyl)-6-oxabicyclo[3.1.0.]hexanen zu 2-Acyloxy-cyclopentanonen

Von

**Karl Eichinger**

Abteilung für Analytische Chemie, Institut für Organische Chemie,  
Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 8. Februar 1977)

*On the Chemism of the Reaction of 1-(1-Ethynyl)-6-oxabicyclo-  
[3.1.0.]hexanes to 2-Acyloxy-cyclopentanones*

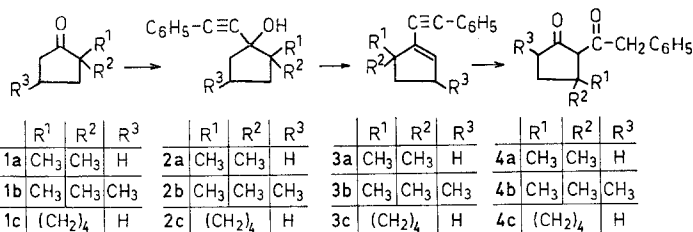
An investigation of the reaction of model compound **1** with HCOOH/H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>O/Dowex 50 to the 1,3-diketone **5** is described.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> ist die Bildung von 2-Acyloxy-cyclopentanonen aus 1-(1-Ethynyl)-6-oxabicyclo[3.1.0.]hexanen und CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>O/Dowex 50 und aus 1-(1-Ethynyl)-cyclopentenen und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in HCOOH beschrieben worden. Um einen genaueren Einblick in diese Umsetzungen zu gewinnen, wurde **1** als Modellverbindung den früher verwendeten Reaktionsbedingungen (Lit.<sup>1</sup>) unterworfen und die Reaktion mittels DC verfolgt mit dem Ziele, durch Identifizierung von Reaktionsprodukten Kenntnis der von **1** zu **5** führenden Wege zu gewinnen.

Vorerst wurde ergänzend zu früheren Ergebnissen (Lit.<sup>1</sup>) festgestellt, daß **1** auch mit HCOOH/H<sub>2</sub>O das 1,3-Diketon **5** mit vergleichbarer Ausbeute wie bei Reaktion mit CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>O/Dowex 50 gab und somit die Bildung von 2-Acyloxy-cyclopentanonen aus 1-(1-Ethynyl)-cyclopentenen mit HCOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Reaktionen von 1-(1-Ethynyl)-6-oxabicyclo[3.1.0.]hexanen mit HCOOH zurückgeführt werden kann.

Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion von **1** sowohl mit HCOOH/H<sub>2</sub>O als auch mit CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>O/Dowex 50 zeigte sofort nach Beginn der Umsetzung das Auftreten von **2**, **3** und **5**, die mittels Vergleichsubstanzen (Lit.<sup>1, 2</sup>) im DC und nach präparativer chromatographischer Trennung durch IR-Spektren identifiziert wurden, an. Das Entstehen von **2** und **3** ist bei Annahme eines intermediären 1,2-Diols durch Hydrolyse des Epoxidringes in **1**, welches je nach

Eliminationsrichtung durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung sowohl **3** als auch eine Enolform von **2** bilden kann, verständlich; die Bildung von **2** aus **1** wäre auch durch Epoxid-Umlagerung unter Hydridverschiebung möglich<sup>3</sup>.



Es gelang jedoch nicht, ein Diol in den Reaktionsgemischen nachzuweisen. Auch Versuche, **1** nach zur Synthese von offenkettigen Ethinylglycolen aus Ethinylepoxiden mehrfach beschriebenen Methoden (Lit.<sup>4-8</sup>) mit wäßrigen Säuren zum 1,2-Diol umzusetzen, führten nach *DC* nur zu Gemischen aus **2** und **3**. Beim Versuch, den Epoxidring in **1** unter alkalischen Bedingungen (*DMSO*/*NaOH* aq.) zum Glycol zu öffnen, erfolgte bei  $100^\circ$  innerhalb von 4 Stdn. keine merkbare Reaktion, bei  $140^\circ$  fand rasche Umsetzung, allerdings unter Abspaltung von Triphenylpropin (**4**), das isoliert und mittels einer nach *Masson* et al.<sup>9</sup> hergestellten Vergleichsprobe identifiziert wurde, statt\*.

Im weiteren Verlauf der Reaktion von **1** mit beiden sauren Reagentien, deren Geschwindigkeit, da es sich um eine heterogene Reaktion handelt, von der Rührgeschwindigkeit und der Feinteiligkeit des Festkörpers abhing, setzte sich **2** nur langsam völlig um, wobei mehr **5** entstand. Der aus diesem Ergebnis gezogene Schluß, daß aus **2** durch Hydratisierung der Dreifachbindung (ohne Katalyse mit  $\text{Hg}$ -Ionen) mit den beiden sauren Reagentien, die untersucht wurden, das 1,3-Diketone **5** gebildet werden kann, konnte durch Umsetzung von reinem **2** unter gleichen Bedingungen wie für **1**, die ebenfalls zu **5** führte, bestätigt werden.

### Experimenteller Teil

#### *2-(3,3,3-Triphenylpropionyl)-cyclopentanon (5) aus 1 und HCOOH*

3,0 g **1** (Lit.<sup>2</sup>) wurden mit 20 ml 98proz.  $\text{HCOOH}$  und 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  16 Stdn. bei  $65\text{--}70^\circ$  gerührt und, wie früher für **5** beschrieben (Lit.<sup>1</sup>), aufgearbeitet.

\* In diesem Zusammenhang ist eine Beobachtung von *Skrodszkaya* et al.<sup>10</sup> von Interesse, die bei der Reaktion von 1-Ethinyl-7-oxabicyclo-[4.1.0]hexan mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  und Spuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2-Acetoxy-cyclohexanol isolierten.

Aus Benzol 1,2 g farblose Kristalle, Schmp. 132—133°, nach IR-Spektrum und Mischschmp. identisch mit bereits beschriebenem **5** (Lit.<sup>1</sup>).

#### **5** aus 2-(3,3,3-Triphenylpropinyl)-cyclopentanon (**2**)

5,0 g **2** (Lit.<sup>2</sup>) wurden mit 40 ml 98proz. HCOOH und 4 ml H<sub>2</sub>O 15 Stdn. auf 60—70° unter Rühren erhitzt. Aus Benzol 2,2 g farblose Kristalle, Schmp. 132—133°, nach IR-Spektrum und Mischschmp. identisch mit nach Lit.<sup>1</sup> dargestelltem **5**.

#### 3,3,3-Triphenylpropin (**4**) aus **1**

0,8 g **1** wurden mit 40 ml DMSO und 8 ml 2N-NaOH 4 Stdn. auf 100° und dann 1 Stde. auf 140° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung 0,3 g schwach bräunliche Kristalle, Schmp. (aus EtOH) 97,5—99° (Lit.<sup>3</sup>: 83°), identisch nach IR-Spektrum und Mischschmp. mit nach Masson et al.<sup>9</sup> dargestelltem **5**.

IR (5proz. in CCl<sub>4</sub>):  $\nu = 3310, 3080, 3060, 3030, 2280, 1490, 1445, 1185, 1035, 695 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Reaktion von **1** mit CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>O/Dowex 50

2,0 g **1** wurden mit 8,0 ml Eisessig, 0,8 ml H<sub>2</sub>O und 1,6 g mit 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschenem Dowex 50/X 2 gekocht. Mittels Vergleichssubstanzen (Lit.<sup>1</sup>) wurden durch Vergleich im DC und nach präp. Trennung durch IR-Spektren identifiziert: **2** (*R<sub>f</sub>* = 0,55), **3** (*R<sub>f</sub>* = 0,30) und **5** (*R<sub>f</sub>* = 0,60, in MeOH mit FeCl<sub>3</sub> besprüht: Blaufärbung).

#### Reaktion von **1** mit HCOOH

1,0 g **1** wurde mit 10 ml 98proz. HCOOH und 1 ml H<sub>2</sub>O bei 65—70° gerührt. Durch Vergleichssubstanzen wurden im DC identifiziert: **2** (*R<sub>f</sub>* = 0,55), **3** (*R<sub>f</sub>* = 0,30) und **5** (*R<sub>f</sub>* = 0,60, in MeOH mit FeCl<sub>3</sub> besprüht: Blaufärbung).

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 377 Spektrometer in 0,3proz. KBr-Preßlingen und alle Chromatogramme an Kieselgel GF (Woelm) mit dem Fließmittel Benzol/Äther (5:1, V:V) erhalten. Abkürzung: DC = Dünnschichtchromatographie.

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Eichinger, Mh. Chem. **107**, 1493 (1976).
- <sup>2</sup> K. Eichinger, Mh. Chem. **106**, 1213 (1975).
- <sup>3</sup> Literaturzusammenstellung: A. Rosowsky, in: A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds **19**, 231 (1964).
- <sup>4</sup> R. Lespicau, Bull. Soc. Chim. France **43**, 199 (1928).
- <sup>5</sup> A. A. Ivanova, Zhur. Obsheh. Khim. **17**, 1116 (1947); Chem. Abstr. **42**, 1578<sup>e</sup> (1948).
- <sup>6</sup> F. Ya. Perveev, Vestnik Leningrad Univ. **10**, No. 2, Ser. Mat., Fiz. i. Khim. No. **1**, 173 (1955); Chem. Abstr. **50**, 7053b (1956).
- <sup>7</sup> F. Ya. Perveev, Zhur. Obsheh. Khim. **19**, 1303 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1008b (1950).

- <sup>8</sup> *H. H. Schlubach* und *K. Repenning*, *Ann. Chem.* **614**, 37 (1958).  
<sup>9</sup> *J. C. Masson*, *M. Le. Quan* und *P. Cadiot*, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 1085.  
<sup>10</sup> *T. S. Skrodszkaya*, *A. G. Yudasina*, *M. S. Malinovski* und *A. S. Dolgina*, *Ukr. Khim. Zh.* **32**, 604 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 13634e (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. K. Eichinger*  
*Institut für Organische Chemie*  
*Technische Universität Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1060 Wien*  
*Österreich*

---

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien.—  
Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien,  
und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag,  
Mölkereibastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,  
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder,  
Mölkereibastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21,  
A-1070 Wien