

UMLAGERUNGEN VON ALLENVERBINDUNGEN ZU
CYCLOPROPYLKETONEN.

M.Hanack und J.Häffner
Chemisches Institut der Universität Tübingen.

(Received 22 June 1964)

Carbeniumionenreaktionen, die unter Beteiligung einer isolierten Doppelbindung zu cyclischen Produkten führen, sind gut untersucht¹⁾. Während bei Homoallylverbindungen diese Reaktion in vielen Fällen zu einer Cyclopropylcarbinylverbindung führt²⁾, sind, so weit uns bekannt ist, entsprechende Umlagerungen mit Allenverbindungen in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Im folgenden soll über die Umlagerung einer Allenverbindung zu einem Cyclopropylketon berichtet werden.

Durch Reaktion von Natriumacetylid und Epichlorhydrin in flüssigem Ammoniak wurde Penten-2-in-4-ol-1³⁾ und aus diesem durch Reduktion mit LiAlH_4 gaschromatographisch reines Pentadien-3,4-ol-1 erhalten⁴⁾. Die Umsetzung des Pentadienols mit Triphenylphosphit und Brom in Petroläther ergab reines 1-Brom-pentadien-3,4⁵⁾ (I;X=Br). Das Naphtylsulfonat (I;X= $\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$) war ebenfalls aus dem Pentadienol und Naphtylsulfochlorid in Pyridin leicht erhältlich.

Das Bromid I (X=Br) wurde 72 Stdn. bei Zimmertemperatur in wässriger Suspension mit Silberoxid zur Reaktion gebracht. Das Naphtylsulfonat I (X= $\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$) wurde in Aceton/Wasser(1:1) (gepuffert mit Calciumcarbonat), Eisessig (gepuffert mit Natriumacetat), Ameisensäure(gepuffert mit Natriumformiat) und Methanol (gepuffert mit Calciumcarbonat) solvolysiert und die Reaktionsprodukte gaschromatographisch

mit Hilfe von Vergleichspräparaten analysiert. Die gebildeten Acetate und Formiate wurden vorher verseift.

Tabelle 1

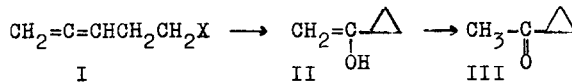
Reaktionsprodukte in %

	KW ^x	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \triangle \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ + $\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	8	32	44	17% nichtumge- setztes Bromid
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONS}$ ($\text{NS}=\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$) Acetolyse (60°, 12 Tage)	7,7	26	53	13% einer nicht- identifizierten Verbindung
Hydrolyse Aceton/Wasser (1:1) (60°, 12 Tage)	11	33	48	2 nicht identifi- zierte Verbindun- gen mit je 5% und 3%
Formolyse 98% Ameisensäure (60°, 8 Tage)	Spu- ren	83	2	14% einer nicht identifizierten Verbindung
Methanolyse (60°, 12 Tage)	Spu- ren	--	92 ^{xx}	8% nicht identi- fiziert

^x ungesättigter Kohlenwasserstoff, nicht identifiziert.

^{xx} es entsteht der entsprechende Methyläther.

Die einer Homoallylumlagerung vergleichbare Umlagerungs-
reaktion



führt, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zu Methylcyclopropylketon(III), wobei wahrscheinlich die Stufe des Enols(II) durchlaufen wird. Wie schon bei einfachen Homoallylumlagerungen beobachtet wurde⁶⁾, ist die Umlagerung auch hier stark von der Nucleophilie des Lösungsmittels abhängig. Die Methanolyse des I-Naphtylsulfonates verläuft im Vergleich zur Formolyse, Acetolyse und Hydrolyse ohne Umlagerung. Die Formolyse ergibt relativ zur Hydrolyse und Acetolyse am meisten umgelagertes Methylcyclopropylketon.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Acetolyse von Pentadien-3,4-yl-1-naphtylsulfonat(I, X=OSO₂C₁₀H₇) wurde bei 60° gemessen, wobei $k_{60}=4,9 \cdot 10^{-7}(\text{sec}^{-1})$ war. Im Vergleich zum n-Pentyl-naphtyl-sulfonat ($k_{60}=1,44 \cdot 10^{-7}(\text{sec}^{-1})$) zeigt es eine um den Faktor 3 erhöhte Solvolysengeschwindigkeit.

Während somit Allenverbindungen Umlagerungsreaktionen zu cyclischen Verbindungen eingehen können, wurde eine entsprechende Reaktion bei Acetylenverbindungen bisher nicht beobachtet.

Dargestellt wurde Pentin-3-ol-1⁷⁾, woraus das Bromid IV (X=Br), das Naphtylsulfonat IV (X=OSO₂C₁₀H₇, Schmp.58-59°) und das Toluolsulfonat IV (X=OSO₂C₆H₄CH₃, Schmp.27-28°) leicht zugänglich waren.

Das Bromid IV (X=Br) wurde wie oben beschrieben mit Silberoxid zur Reaktion gebracht. Das IV-Toluolsulfonat wurde in Methanol unter Zusatz von Calciumcarbonat solvolysiert. In beiden Fällen konnten keine Isomerisierungsprodukte beobachtet werden, sondern es bildete sich nur das nichtumgelagerte Pentin-3-ol-1 bzw. der Methyläther von Pentin-3-ol-1 (IV, X=OCH₃).

Auch die Desaminierung von 1-Amino-pentin-3 (IV, X=NH₂, Benzot: Schmp.102-103°), das aus dem IV-Tosylat über das Azid und dessen Reduktion mit LiAlH₄ dargestellt wurde, ergab nur nichtumgelagertes Pentin-3-ol-1.

Über weitere Umlagerungsreaktionen von Allenverbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Literatur.

- 1) z.B. S.Winstein und P.Carter, J.Amer.Chem.Soc., 83, 4485 (1961); P.D.Bartlett, Liebigs Ann.Chem., 653, 45(1962).
- 2) z.B. R.H.Mazur, W.N.White, D.A.Semenow, C.C.Lee, M.S. Silver und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc., 81, 4390(1959); M.S.Silver, M.C.Caserio, H.E.Rice und J.D.Roberts, ibid., 83, 3671(1961); S.Winstein und E.M.Kosower, ibid., 81, 4399(1959); M.Hanack und H.Eggensperger, Liebigs Ann. Chem. 663, 31(1963).
- 3) L.J.Haynes, I.Heilbron, E.R.H.Jones und F.Sondheimer, J.Chem.Soc., 1583(1947).
- 4) E.B.Fates, E.R.H.Jones und M.C.Whiting, J.Chem.Soc., 1894(1954)
- 5) D.K.Flack, S.R.Landor, A.N.Patel, P.F.Whiter, Tetrahedron Letters, Nr. 8, 483(1963).
- 6) M.Hanack und K.Görler, Chem.Ber. 96. 2121(1963); M.Hanack und H.-J.-Schneider, Tetrahedron, im Druck.
- 7) M.F.Ansell und S.S.Brown, J.Chem.Soc., 1788(1957).