

BILDUNG VON 2-METHYLCYCLOBUTANON BEI SOLVOLYSE-  
REAKTIONEN VON PENTIN-3-YLDERIVATEN.

(vorläufige Mitteilung)

M.Hanack, J. Häffner und I. Herterich

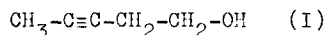
Chemisches Institut der Universität Tübingen.

(Received 12 February 1965)

Kürzlich berichteten wir über eine der Homoallylumlagerung vergleichbare Reaktion, bei der unter Solvolysebedingungen aus Allenverbindungen unter Beteiligung einer Allendoppelbindung Cyclopropylketone gebildet wurden.<sup>1)</sup>

Die Untersuchungen wurden jetzt auf Acetylderivate ausgedehnt, um festzustellen, ob auch hier unter Solvolysebedingungen eine Cyclisierungsreaktion möglich ist.

Das aus cis-2-Methyl-3-chlortetrahydrofuran<sup>2)</sup> mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak zugängliche Pentin-3-ol-1<sup>3)</sup> (I)



wurde mit Toluolsulfochlorid bzw.  $\beta$ -Naphthylsulfochlorid in das Tosylat (II, X=OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) und das Naphthylsulfonat (II, X=OSO<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) überführt.

Durch Umsetzung von Pentin-3-ol-1 mit Triphenylphosphit und Brom<sup>4)</sup> war auch das 1-Brom-pentin-3 (II, X=Br) leicht zugänglich.

Das Tosylat II (X=OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) und das Naphthylsulfonat II

( $X=OSO_2C_{10}H_7$ ) wurden in abs. Ameisensäure unter Zusatz von Natriumformiat je 17 Tage bei  $60^\circ$  solvolysiert und die Reaktionsprodukte nach dem Aufarbeiten gaschromatographisch analysiert. Bei beiden Ansätzen wurde 20% 2-Methylcyclobutanon (IV) sowie sehr wenig Methylcyclopropylketon (V) (unter 1%) gefunden. Die restlichen Reaktionsprodukte bestanden aus nicht umgelagertem Pentin-3-ol (I) bzw. dessen Formiat sowie nicht näher identifizierten ungesättigtem Kohlenwasserstoff. Die Abtrennung des 2-Methylcyclobutanons erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Sein IR-Spektrum war mit dem eines Vergleichspräparates identisch<sup>x)</sup> und zeigte eine intensive  $\nu_{C=O}$ -Bande bei  $1785\text{ cm}^{-1}$ . Ein anderer Teil der Formolysereprodukte wurde ohne vorherige Abtrennung des Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, wobei neben anderen Produkten ein Gemisch der stereoisomeren 2-Methylcyclobutanole entstand. Ihre Retentionszeiten bei der gaschromatographischen Analyse auf verschiedenen Säulen waren identisch mit denen eines Vergleichspräparates (Mischprobe<sup>xx)</sup>). Zusätzlich wurden die 2-Methylcyclobutanole zusammen durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und das IR-Spektrum aufgenommen. Dieses stimmte in den wesentlichen Banden mit dem des Vergleichspräparates überein.<sup>xxx)</sup>

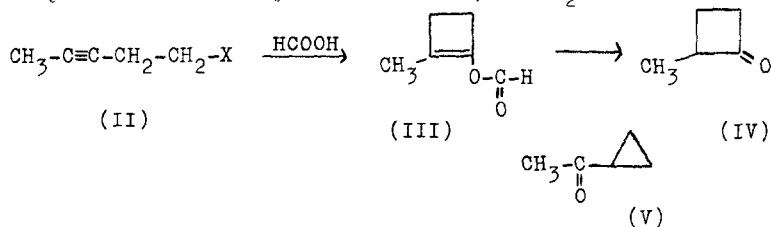
-----  
 x) Herrn Prof. Dr. M. Julia, Université de Paris, danken wir für das Spektrum des 2-Methylcyclobutanons.

xx) Herrn Prof. Dr. J.D. Roberts, California Institute of Technology, Pasadena, sei für die Überlassung eines Gemisches der isomeren 2-Methylcyclobutanole herzlich gedankt.

xxx) Vollkommene Übereinstimmung war nicht zu erwarten, da das Verhältnis der isomeren 2-Methylcyclobutanole des Vergleichspräparates etwas von der relativen Zusammensetzung unseres Präparates abwich.

Führt man die Solvolyse in einem Lösungsmittel höherer Nucleophilie aus, so wird kein Umlagerungsprodukt gefunden.<sup>1)</sup> Die Methanolyse des Pentin-3-yltosylates (II,  $X=OSO_2C_6H_4CH_3$ ) ergab neben wenig ungesättigtem Kohlenwasserstoff nur den Methyläther des Pentin-3-ols (II,  $X=OCH_3$ ); die Umsetzung von 1-Brompentin-3 (II,  $X=Br$ ) mit Silberoxid in wässriger Suspension führte neben nicht umgesetztem Bromid nur zu Pentin-3-ol (I).

Die Bildung von 2-Methylcyclobutanonen (IV) bei der Formolyse der Pentin-3-ylsulfonate (II,  $X=OSO_2R$ )



deutet darauf hin, daß sich auch eine Dreifachbindung an einer Carbeniumionenreaktion beteiligen kann, wobei es zu einer Cyclisierung unter Ausbildung eines Vierringes kommt. Dabei wird vermutlich die Stufe des Enolesters (III) durchlaufen.

Über den Mechanismus dieser Umlagerungsreaktion wird zusammen mit weiteren Untersuchungen an Acetylderivaten an anderer Stelle berichtet werden.

#### LITERATUR

- 1) K.Hanack und J.Häffner, Tetrahedron Letters, 1964, 2191.
- 2) I.Crombie und S.H.Harper, J.Chem.Soc., 1714(1950).
- 3) M.F.Ansell und S.S.Brown, J.Chem.Soc., 1788(1957).
- 4) vgl. D.K.Black, S.R.Landor, A.N.Patel und P.F.Whiter, Tetrahedron Letters, 1963, 483.