

SOLVOLYSE VON 2-CYCLOPROPYLÄTHYL-TOSYLATEN

M. Hanack und H.M. Ensslin
Chemisches Institut
der Universität Tübingen

(Received 7 October 1965)

Cartier und Bunce¹⁾ berichteten kürzlich über eine Wanderung der Cyclopropylgruppe von C₂ nach C₁ bei der Desaminierung von 2-Cyclopropyläthylamin-1-¹⁴C. Weiterhin wurde als Ergebnis einer direkten Beteiligung der Cyclopropylgruppe mit der an C₁ befindlichen positiven Ladung im Reaktionsprodukt Cyclopentanol gefunden. Wie an anderen Beispielen gezeigt werden konnte, besteht eine weitere Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen einer Cyclopropylgruppe und einer am β-Kohlenstoffatom dazu befindlichen positiven Ladung darin, daß sich das Kohlenstoffgerüst unter Bildung eines neuen Cyclopropanringes umlagert.²⁻⁶⁾

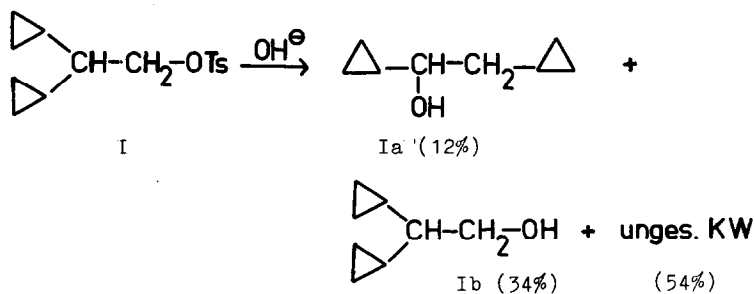
Im Folgenden soll über Solvolysereaktionen verschiedener 2-Cyclopropyläthyltosylate berichtet werden, bei denen es zur Wanderung eines Cyclopropanringes kommt.

Das aus Dicyclopropylketon mit Triphenylmethylphosphoniumbromid und Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid⁷⁾ leicht zugängliche 1,1-Dicyclopropyläthylen⁸⁾ (Ausbeute 91%) wurde

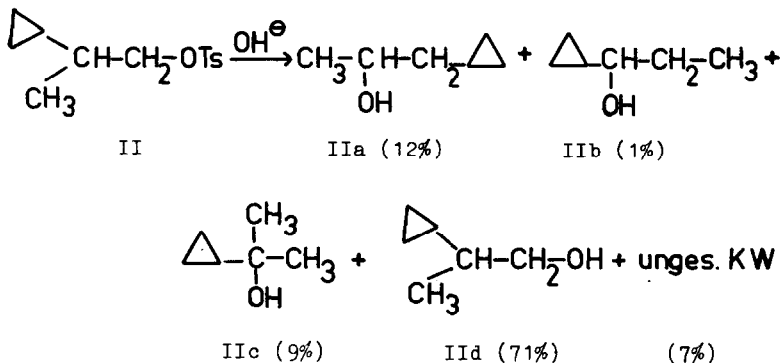
durch Hydroborierung in das 2,2-Dicyclopropyläthanol (Sdp.₁₀ 77,5-78°, 3,5-Dinitrobenzoat: Schmp. 58,5°) und dieses in das 2,2-Dicyclopropyläthyltosylat (I) (Schmp. 45-46°) überführt. Auf die gleiche Weise wurde aus dem Methylcyclopropylketon über das 2-Cyclopropylpropen (Ausbeute 96%) das 2-Cyclopropylpropanol (Sdp.₁₀ 49-50°) und daraus dessen Tosylat (II) (bei Zimmertemperatur flüchtig), aus dem Phenylcyclopropylketon über das 1-Phenyl-1-cyclopropyläthylen⁹⁾ (Ausbeute 80%) das 2-Phenyl-2-cyclopropyläthanol (Sdp.₁₂ 127-128°), und daraus dessen Tosylat (III) (Schmp. 37°) dargestellt.

Die Tosylate wurden in einer Aceton/Wasser-Mischung (3:2) unter Zusatz von Calciumcarbonat 10 Tage bei 50° hydrolysiert und die Reaktionsprodukte mit Hilfe authentischer Vergleichspräparate gaschromatographisch analysiert. Zusätzlich wurden die Reaktionsprodukte durch präparative Gaschromatographie isoliert und ihre Infrarotspektren mit denen der authentischen Verbindungen verglichen.

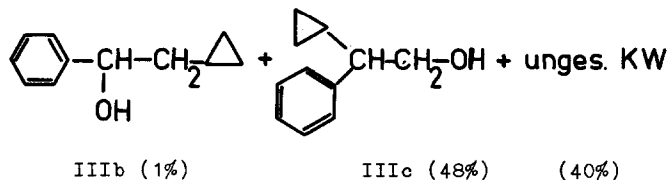
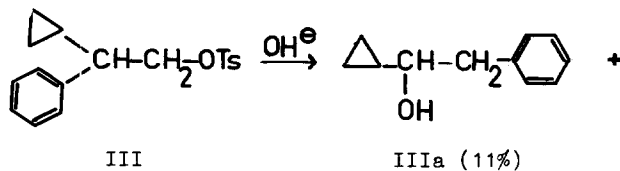
Die Hydrolyse des 2,2-Dicyclopropyläthyltosylates (I) ergab unter Wanderung einer Cyclopropylgruppe 12% 1,2-Dicyclopropyläthanol (Ia), 34% nichtumgelagertes 2,2-Dicyclopropyläthanol (Ib) sowie 54% ungesättigten Kohlenwasserstoff. Davon wurden 21% als 1,1-Dicyclopropyläthylen identifiziert.



Im Vergleich zur Cyclopropylgruppe zeigt die Methylgruppe im 2-Cyclopropylpropyltosylat (II) bei dessen Hydrolyse nur eine geringe Tendenz, an das β -Kohlenstoffatom zu wandern. Neben 12% 3-Cyclopropylpropanol-2 (IIa), das durch Wanderung der Cyclopropylgruppe entstanden ist, wurde nur 1% 1-Cyclopropylpropanol (IIb) gefunden. Zusätzlich entstehen durch Hydridverschiebung 9% Dimethylcyclopropylcarbinol (IIc), 71% des nichtumgelagerten 2-Cyclopropylpropanols (IIId) und 7% ungesättigter Kohlenwasserstoff.



Im Gegensatz zur Methylgruppe wandert der Phenylrest leichter als die Cyclopropylgruppe. Die Hydrolyse des 2-Phenyl-2-cyclopropyläthyltosylates (III) ergab überwiegend das Umlagerungsprodukt, bei dem der Phenylrest an das β -Kohlenstoffatom gewandert ist: Neben 11% 1-Cyclopropyl-2-phenyläthanol (IIIa) wurde nur 1% 1-Phenyl-2-cyclopropyläthanol (IIIb) gebildet. Weiterhin entstanden 48% des nichtumgelagerten 2-Phenyl-2-cyclopropyläthanol (IIIc) und 40% ungesättigter Kohlenwasserstoff. Davon wurden 19% als 1-Phenyl-1-cyclopropyläthylen und 45% als 1-Phenyl-2-cyclopropyläthylen identifiziert.



Durch Hydridverschiebung entstandener Alkohol konnte, wie beim 2,2-Dicyclopropyläthylsystem, nicht beobachtet werden.

Unter den Bedingungen der Hydrolyse kommt es bei den hier untersuchten Cyclopropyläthyltosylaten nur zu Umlagerungsreaktionen unter Wanderung einer Cyclopropylgruppe. Cyclopentanderivate werden nicht gebildet.

Über weitere Solvolysereaktionen von Cyclopropyläthylderivaten in anderen Lösungsmitteln wird in einer ausführlichen Arbeit später berichtet werden.

LITERATUR

- 1) G.E. Cartier und S.C. Bunce, J. Am. Chem. Soc. **85**, 932(1963).
- 2) S. Winstein und J. Sonnenberg, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3244 (1961).
- 3) E.J. Corey und R.L. Dawson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1782(1963).
- 4) E.J. Corey und H. Uda, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1788(1963).
- 5) T. Norin, Tetrahedron Letters **1964**, 37.

- 6) R.R. Sauers und J.A. Beisler, Tetrahedron Letters 1964, 2181.
- 7) vgl. R. Greenwald, M. Chaykovsky und E.J. Corey, J.Org. Chemistry 28, 1128(1963); G. Drefahl, K.Ponsold und H. Schick, Chem.Ber. 98, 604(1965).
- 8) A.D. Ketley und J.L. McClanahan, J.Org.Chemistry 30, 940(1965). Herrn Dr. A.D. Ketley danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der IR- und n.m.r.-Spektren des 1,1-Dicyclopropyläthylens.
- 9) T.A. Faworskaja, N.W. Schtscherbinskaja und Ss.T. Tschernobelskaja, J.allg.Chem. 20, 581(1950); C. 1951, II 2868.