

UMSETZUNG VON 1-METHOXY-BUTIN-1 MIT BIS-JODMETHYL-ZINK

M.Jautelat und V.Schwarz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 1 August 1966)

Während die Cyclopropanierung von Olefinen mit Halogenmethyl-zink-Verbindungen (Simmons-Smith-Reagenz ¹⁾) eingehend studiert wurde ^{2,3)}, ist über das Verhalten von Alkinen diesen Verbindungen gegenüber nur wenig bekannt ^{4,5)}. Eine Untersuchung sollte die Frage klären, ob die C≡C-Bindung einem elektrophilen Angriff des Zinkorganyls zugänglich ist und somit einen präparativen Weg zu Cyclopropen- und Bicyclobutan-Derivaten eröffnet.

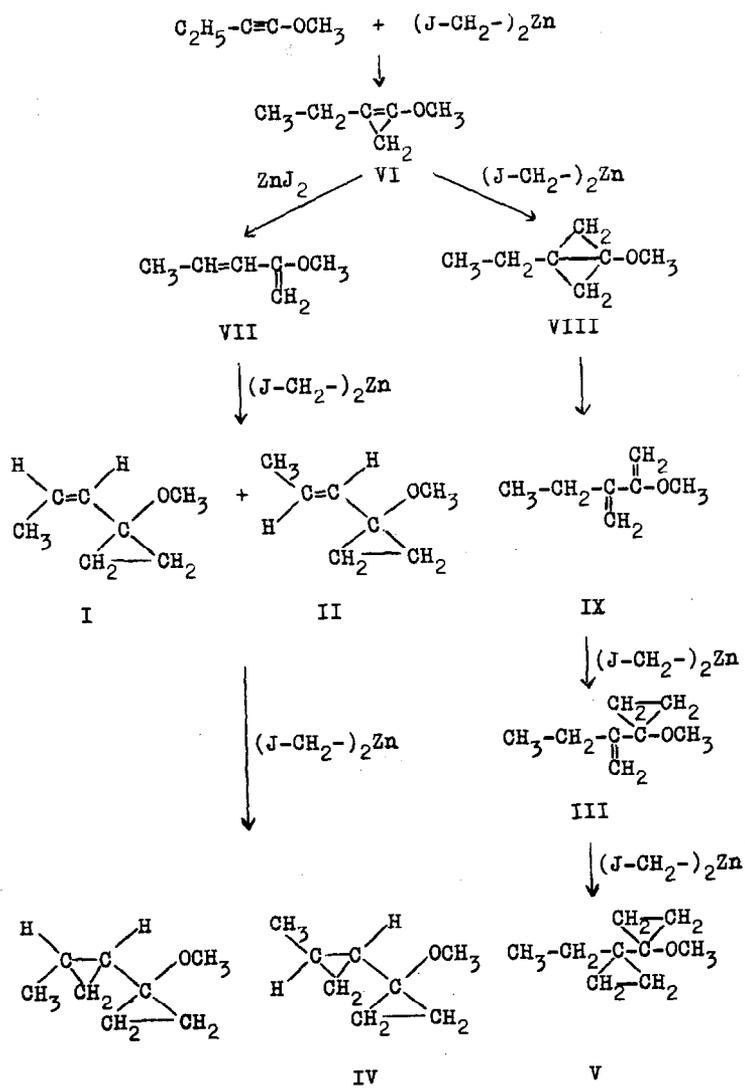
Da Tolan mit Bis-jodmethyl-zink in siedendem Äther nicht reagierte, wählte man als Alkin 1-Methoxy-butin-1 ⁶⁾, dessen nucleophile Reaktionsfähigkeit durch die Äthyl- und Methoxy-Gruppe gesteigert ist. Die einstündige Umsetzung äquimolarer Mengen des Alkinäthers mit Bis-jodmethyl-zink in Äther bei Raumtemperatur führte zu einem Reaktionsgemisch, aus dem nach fraktionierter Destillation fünf Komponenten (Gesamtausbeute ca. 30 %) gaschromatographisch isoliert wurden. Ihre Strukturen konnten durch die Daten, die man aus Analyse ⁷⁾, Massen-, NMR- und IR-Spektren gewann, bestimmt werden:

| Subst. Sdp. ⁸⁾ | Summen- formel | Molgew. massensp. | NMR-Spektren τ-Werte in CCl ₄ | IR-1 cm | Struktur | Ausbeute |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------|---|------------|----------|----------|
| I 113° | C ₇ H ₁₂ O | 112 | 2H(M) 4.2-4.9 | C=C | | I |
| | | | 3H(S) 6.83 | H-C=C-H | | |
| | | | 3H(D) 8.18 (J=6.5 und 1 Hz) | | | |
| | | | 4H(M) 9.0-9.65 | | | |
| II 119° | C ₇ H ₁₂ O | 112 | 2H(M) 4.15-4.9 | C=C | | II |
| | | | 3H(S) 6.83 | H-C=C-H | | |
| | | | 3H(D) 8.3 (J=5 Hz) | | | |
| | | | 4H(M) 9.0-9.65 | | | |
| III 130° | C ₈ H ₁₄ O | 126 | 2H(M) 5.1-5.2 | C=C | | III |
| | | | 3H(S) 6.92 | H-C=C-H | | |
| | | | 2H(Q) 7.85 (J=7.5 Hz) | | | |
| | | | 3H(T) 8.9 (J=7.5 Hz) | | | |
| 4H(M) 9.2-9.45 | | | | | | |
| IV 136° | C ₈ H ₁₄ O | 126 | 3H(S) 6.75 | | | IV |
| | | | 3H(D) 8.92 (J=6 Hz) | | | |
| | | | 8H(M) 9.0-9.95 | | | |
| V 155° | C ₉ H ₁₆ O | 140 | 3H(S) 8.75 | | | V |
| | | | 2H(Q) 8.5 (J=7 Hz) | | | |
| | | | 3H(T) 9.0 (J=7 Hz) | | | |
| | | | 8H(M) 9.3-9.9 | | | |

M=Multipllett, S=Singlett, D=Dublett, T=Tripllett, Q=Quartett

Folgendes Reaktionsschema ist naheliegend: In erster Stufe entsteht aus dem Alkinäther durch Übertragung einer Methylengruppe das Cyclopropen-Derivat VI, das sodann in zwei Richtungen weiter reagiert. Einmal isomerisiert es unter der Einwirkung der Lewis-Säure Zinkjodid zum cis- und trans-2-Methoxy-pentadien-1.3 (VII) ⁹⁾, die, da ihre enolischen Doppelbindungen bevorzugt cyclopropaniert werden, die beiden Isomeren I und II ergeben. Wird auch noch die zweite Doppelbindung cyclopropaniert, so entsteht 1-Methoxy-2'-dicyclopropyl (IV). - Auf dem zweiten Weg wird VI durch erneute Methylenübertragung zum Bicyclobutan-Derivat VIII abgewandelt, das sich auf dieser Stufe - wohl unter Einfluß von Zinkjodid - zum entsprechenden substituierten Butadien IX umlagert ¹⁰⁾. Wird dann die Enoläthergruppierung cyclopropaniert, so bildet sich III und nach nochmaliger Addition einer Methylengruppe das Dicyclopropyl-Derivat V.

Gemäß diesem Schema ließ sich nun II durch Umsetzung mit Bis-jodmethyl-zink in IV umwandeln, dem somit die trans-Konfiguration am Cyclopropanring zugeordnet werden kann, während aus I das cis-Isomere gewonnen wurde, das im Ansatz nur spurenweise enthalten war. Ebenso konnte III durch Cyclopropanierung in V übergeführt werden. Damit wird der diskutierte Reaktionsmechanismus sehr wahrscheinlich.



Herrn Professor Dr. G.Wittig sind wir für die großzügige Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. A.Manschreck danken wir für die Diskussion der NMR-Spektren.

R E F E R E N C E S

1. H.E.Simmons und R.D.Smith, J.Amer.chem.Soc. 80,5323 (1958); 81,4256 (1959).
2. E.P.Blanchard und H.E.Simmons, J.Amer.chem.Soc. 86, 1337 (1964). H.E.Simmons, E.P.Blanchard und R.D.Smith, J.Amer.chem.Soc. 86,1347 (1964).
3. G.Wittig und K.Schwarzenbach, Angew.Chem. 71,652 (1959); Liebigs Ann.Chem. 650,1 (1961). G.Wittig und F.Wingler, Liebigs Ann.Chem. 656,18 (1962); Chem.Ber. 97,2146 (1964).
4. N.T.Castelluci und C.E.Griffin, J.Amer.chem.Soc. 82, 4107 (1960).
5. L.Vo-Quang, P.Cadiot und A.Willemart, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 255,950 (1962); Y.Vo-Quang, L.Vo-Quang und G.Emptoz, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 258,4586 (1964).
6. J.R.Nooi und J.F.Arens, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 78, 284 (1959).
7. Für alle Verbindungen wurden korrekte Analysenwerte gefunden.

8. Mikrobestimmung
9. Isomerisierung eines aliphatischen Cyclopropens zu konjugierten Dienen beobachtet auch T.Shimadate, H.W.Kircher, J.W.Berry und A.J.Deutschman, J.org. Chemistry 29,485 (1964).
- 10) I.A.D'yakonov, V.V.Razin und M.I.Komendantov, Tetrahedron Letters (London) 1966,1135; hier finden sich auch weitere Literaturhinweise für Isomerisierungen von Bicyclobutanen zu Butadienen.