

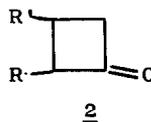
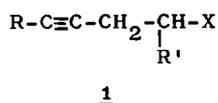
UMLAGERUNGEN VON HOMOPROPARGYLVERBINDUNGEN

M.Hanack, S.Bocher, K.Hummel und V.Vött

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 28 June 1968; received in UK for publication 2 August 1968)

Die Umlagerungen von Homopropargylderivaten bei Carboniumionenreaktionen zu Cyclobutanonen wurde bisher bevorzugt an primären Estern untersucht¹⁻⁴). Sekundäre Ester der Struktur 1 lassen sich ebenfalls cyclisieren, wie am Beispiel des Hexin-4-yl-2-m-nitrobenzolsulfonates (1, R=R'=CH₃, X=OSO₂C₆H₄-m-NO₂) gezeigt werden konnte.



Das für die Darstellung des m-Nitrobenzolsulfonates benötigte Hexin-4-ol-2 (1, R=R'=CH₃, X=OH) wurde anders als bisher beschrieben⁵) durch Umsetzung von Propinmagnesiumbromid mit Propylenoxid erhalten. Dabei entstand zu 66 % ein Gemisch von 2-Methyl-pentin-3-ol-2 (22 %), 3-Brompropanol-2 (43 %) und Hexin-4-ol-2 (35 %). Letzteres konnte durch Drehbanddestillation abgetrennt werden.

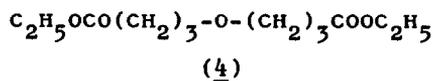
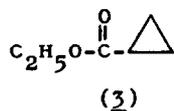
Die Trifluoracetylyse des m-Nitrobenzolsulfonates 1 (R=R'=CH₃, X=OSO₂C₆H₄-m-NO₂) (5 Tage, 50°) ergab nach dem Verseifen der Reaktionsprodukte 45 % 2,3-Dimethylcyclobutanon (2, R=R'=CH₃) ($\nu_{\text{C=O}}$ 1782 cm⁻¹), 25 % Hexen-4-on-3 und 15 % nichtumgelagertes Hexin-4-ol-2. Das 2,3-Dimethylcyclobutanon wurde nicht stereospezifisch gebildet; es bestand zu 71 % aus der cis- und zu 21 % aus der trans-Form (Trennung durch Kapillargaschromatographie, 50 m Polypropylenglykol-Säule, 65°). Die Bildung von Hexen-4-on-3 bei der Trifluoracetylyse des m-Nitrobenzolsulfonates 1 (R=R'=CH₃, X=OSO₂C₆H₄-m-NO₂) deutet darauf hin, daß neben der Cyclisierungsreaktion Eliminierung zum Hexen-2-in-4 eintritt, das Trifluoressigsäure an die Dreifachbindung addiert.

Wie auch bei anderen Homopropargylderivaten beobachtet²), kann eine Cyclisierung des Hexin-4-yl-2-m-nitrobenzolsulfonates in geringerem Aus-

maß auch dann erreicht werden, wenn die Solvolyse in einem Aceton/Wasser-Gemisch (1:2) (5 Tage, 50°) durchgeführt wird. Dabei bildet sich 10 % 2,3-Dimethylcyclobutanon 2 (R=R'=CH₃) sowie 90 % nichtumgelagertes Hexin-4-ol-2 (1, R=R'=CH₃, X=OH).

An der Acetylenbindung nichtsubstituierte Homopropargylderivate zeigten unter den bisher angewandten Reaktionsbedingungen nur eine geringe Cyclisierungstendenz. So ergab die Trifluoracetolyse des Butin-3-yl-1-m-nitrobenzolsulfonates (1, R=R'=H, X=OSO₂C₆H₄-m-NO₂) neben dem strukturgleichen Ester nur 4 % Cyclobutanon (2, R=R'=H)²⁾. Wie schon früher bei den Solvolysen der Pentin-3-yl-1-derivate beschrieben²⁾, kann auch beim Butin-3-yl-1-system (1, R=R'=H) eine höhere Cyclobutanonausbeute erhalten werden, wenn statt des m-Nitrobenzolsulfonates das 3,5-Dinitrobenzolsulfonat solvolysiert wird. Die Trifluoracetolyse von 1 (R=R'=H, X=OSO₂C₆H₃-3,5(NO₂)₂) ergab neben dem Ester 1 (R=R'=H, X=OCOCF₃) 20 % Cyclobutanon 2 (R=R'=H), die Acetolyse immerhin noch 12 % Cyclobutanon. Die Verwendung von Lösungsmittelgemischen besonders niedriger Nucleophilie⁶⁾ erbrachte bisher noch keine über 20 % hinausgehende Cyclisierung zum Cyclobutanon.

Der Einfluß eines Substituenten mit Elektronendonatoreigenschaften an der Dreifachbindung auf die Richtung der Umlagerung wurde am 4-Äthoxybutin-3-yl-1-tosylat (1, R=C₂H₅O; R'=H; X=OTs) untersucht. 4-Äthoxybutin-3-ol-1 (1, R=C₂H₅O; R'=H; X=OH) wurde aus Chloracetaldehyddiäthylacetal mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak über die Natriumverbindung des Äthoxyacetylens⁷⁾ in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung mit Äthylenoxid gewonnen (Ausb. 30 %, Phenylurethan Schmp. 30 - 31°). Die Hydrolyse des Tosylates in einem Aceton/H₂O-Gemisch 1:1 (5 Tage, 55°) ergab 60 % Cyclopropancarbonsäureäthylester (3), sowie 32 % α,α'-Dicarbäthoxy-di-n-propyläther (4). Eine weitere Komponente (8 %) wurde nicht identifiziert.



Wie bei den bisher beschriebenen Homopropargylumlagerungen¹⁻⁴⁾ deutet die überwiegende Bildung von Cyclopropancarbonsäureäthylester 3 bei der

Hydrolyse des 4-Äthoxy-butin-3-yl-1-tosylates auf eine direkte Beteiligung der Dreifachbindung bei der Cyclisierung, die, bedingt durch den induktiven Effekt der Äthoxygruppe, nicht zu einem Cyclobutan-, sondern zu einem Cyclopropanderivat führt. Obwohl die Dreifachbindung des Äthoxy-butin-3-ols-1 unter Hydrolysebedingungen Wasser zum γ -Hydroxybuttersäureäthylester addiert, dürfte die Bildung von 3 nicht über eine Primäraddition von Wasser an das 4-Äthoxy-butin-3-yl-1-tosylat (1, R=C₂H₅O, R'=H, X=OTs) und sich anschließende Cyclisierung zu erklären sein. Das bei einem derartigen Prozeß auftretende Kettenhalbacetal ist nur in Form des entsprechenden Carbonsäureäthylesters stabil, Folgeprodukte, die auf die Bildung des γ -Hydroxybuttersäureäthylesters deuteten, wurden nicht beobachtet.

Die Bildung des Äthers 4 zeigt, daß bei der Hydrolyse des 4-Äthoxy-butin-3-yl-1-tosylates auch nichtumgelagertes 4-Äthoxy-butin-3-ol-1 (1, R=C₂H₅O, R'=H, X=OH) entsteht, das mit noch nicht umgesetztem Tosylat und gleichzeitiger Wasseraddition zu 4 reagiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit, den Chemischen Werken Hüls, Marl, für die Überlassung von Chemikalien.

Literatur

- 1) M.Hanack, V.Vött und H.Ehrhardt, Tetrahedron Letters, 1968, 4617
- 2) M.Hanack, I.Herterich und V.Vött, Tetrahedron Letters, 1967, 3871
- 3) M.Hanack und I.Herterich, Tetrahedron Letters, 1966, 3847
- 4) M.Hanack, J.Häffner und I.Herterich, Tetrahedron Letters, 1965, 875
- 5) M.Julia, S.Julia und J.A.du Chaffaut, Bull.Soc.chim.France, 1960, 1735
- 6) vgl. W.S.Trahanovski und M.P.Doyle, J.Amer.chem.Soc. 89, 4867 (1967)
- 7) E.R.H.Jones, G.Eglinton, M.C.Whiting und B.L.Shaw, Org.Syntheses, 34, 46 (1954).