

ZUM MECHANISMUS DER HOMOPROPARGYLUMLAGERUNG

M.Hanack und V.Vött

Chemisches Institut der Universität Tübingen

H.Ehrhardt

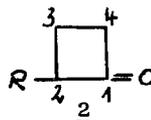
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

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

Homopropargyl-derivate der Struktur 1 (R=Alkyl, X=OTs, OSO₂C₆H₄-m-NO₂) solvolysieren in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie zu den Cyclobutanonen 2 (R=Alkyl)¹⁾.



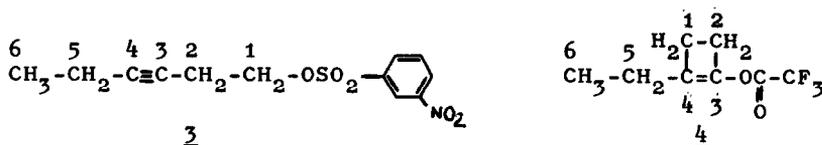
1



Für eine direkte Beteiligung der Dreifachbindung bei der Cyclisierung der alkylsubstituierten Homopropargyl-derivate 1 (R=Alkyl) zum Cyclobutanon 2 sprechen dabei folgende Beobachtungen²⁾: Bei den Solvolysen der Homopropargyl-derivate 1 (R=Alkyl) entstehen keine Produkte, die auf eine Addition des Solvens an die Dreifachbindung deuten^{1c)}. Mit steigender Ionisierungsstärke des Lösungsmittels (Übergang von Essigsäure zu Ameisensäure und Trifluoressigsäure) wird mehr Cyclisierungsprodukt 2 (R=Alkyl) gebildet^{1c)3)}. Höhere Ausbeuten an Cyclobutanonen (2) werden bei gleichbleibendem Solvens dann erhalten, wenn statt der Tosylate 1 (R=Alkyl, X=OTs) die entsprechenden m-Nitrobenzolsulfonate oder 3,5-Dinitrobenzolsulfonate solvolysiert werden^{1c)3)}. Cyclisierung zu 2 (R=Alkyl) wird in geringerem Ausmaß auch beobachtet, wenn die Homopropargyl-derivate 1 (R=Alkyl, X=OSO₂C₆H₃-3,5(NO₂)₂) in einem Aceton/H₂O-Gemisch solvolysiert werden^{1c)}. Wird die Addition des Solvens an die Dreifachbindung von 1 durch Zusatz von Quecksilber-II-salzen bei der Solvolyse katalysiert, so entstehen vorwiegend Alkylcyclopropylketone^{1c)}. Homopropargylalkohole 1 (R=Alkyl, X=OH) reagieren mit den Lösungsmitteln unter Solvolysebedingungen nicht unter Addition an die Dreifachbindung; dagegen werden auf Zusatz von Hg-II-salzen die entsprechenden Ketole bzw. Dihydrofurane erhalten^{1c)}. Einen weiteren Hinweis für eine direkte Beteiligung der Dreifachbindung bei der Solvolyse von Homopropargyl-derivaten konnte Wilson durch die Formolyse von 2,2-Dimethylpentin-3-yl-1-tosylat erbringen, wobei ausschließlich das 5-Methyl-hexen-4-on-3 gebildet wird⁴⁾.

Zusätzliche Aufschlüsse über den Mechanismus der Cyclisierung der Homopropargyl-derivate 1 (R=Alkyl) erbrachte die kernresonanzspektroskopische

Verfolgung des Solvolyseablaufes von Hexin-3-yl-1-m-nitrobenzolsulfonat (3) in Trifluoressigsäure. Nach dem Lösen von 3 in absol. Trifluoressigsäure zeigte das sofort aufgenommene NMR-Spektrum ein Triplet bei 8,95 τ für die Methyl-



gruppe (C_6), ein Quartett bei 7,95 τ , ein Triplet bei 7,42 τ und ein Triplet bei 5,78 τ (Methylenprotonen an C_5 , C_2 und C_1) im Flächenverhältnis 3:2:2:2. Gegenüber einem in CDCl_3 aufgenommenen Spektrum konnten keine Unterschiede beobachtet werden. Die Probe wurde anschließend auf 50° erwärmt und das NMR-Spektrum im Abstand von 15 Min. registriert. Dabei konnte kein Signal für ein olefinisches Proton gefunden werden, das bei einer Addition von Trifluoressigsäure an die Dreifachbindung in 3 auftreten sollte. Beobachtet wurde eine stetige Abnahme des Triplettsignals bei 5,78 τ (Methylenprotonen an C_1 in 3), ebenfalls veränderten sich die Signale der C_2 - und C_5 -Protonen etwas in ihrer Lage. Nach 26 Stdn. war das Triplet bei 5,78 τ verschwunden und das Spektrum zeigte nunmehr ein Triplet bei 8,9 τ für die Methylgruppe und ein breites Multiplett zwischen 6,7 und 8,55 τ im Flächenverhältnis von 3:6. Das Reaktionsprodukt enthielt damit, wie die Ausgangsverbindung 3, nur 9 Protonen, das Spektrum ist in Übereinstimmung mit der schon früher^{1c)} als Zwischenprodukt angenommenen Struktur 4. Nach Zugabe weniger Tropfen Wassers trat sofort das Spektrum des 2-Äthylcyclobutanons (2, $R=C_2H_5$) auf: Triplet bei 9,05 τ (Methylgruppe in der Seitenkette) und ein breites Multiplett zwischen 6,5 τ und 8,85 τ für die restlichen Protonen in 2 ($R=C_2H_5$) im Flächenverhältnis 3:7. Das Spektrum war identisch mit dem eines authentischen Präparates. Zu analogen Ergebnissen führte die Untersuchung des Pentin-3-yl-1-systems (1, $R=CH_3$)⁵⁾.

Die Untersuchung der Trifluoressigsäurelyse von 3 unter Zusatz von 0,3 Mol-% Quecksilber-II-acetat erbrachte sofort nach dem Zusammengeben der Komponenten das Spektrum eines Enoltrifluoressigsäures, das aufgrund der bei diesen Solvolysen entstehenden Produkte^{1c)} in Übereinstimmung mit 5 ist: Das olefinische Proton zeigt ein Triplet bei 4,70 τ (ein schwaches Triplet bei 4,1 τ deutet auf die Bildung der geometrischen Isomeren von 5), ferner ein Triplet bei 5,65 τ für die Protonen an C_1 , ein Multiplett mit dem Schwerpunkt bei 7,5 τ , überlagert durch die CH_3 -Gruppe des Quecksilberacetats, für die Protonen an C_2 und C_5 und ein Triplet bei 8,8 τ (C_6). Nach 68 Stdn. Reaktionszeit bei 50° war das Signal für das olefinische Proton bei 4,7 τ verschwunden. Das Spektrum zeigte jetzt, neben einem Triplet bei 8,6 τ für eine Methylgruppe, bei 9,05 τ auch Signale für Cyclopropanprotonen. Weitere nicht näher zuzuordnende Signale fanden sich zwischen 7,05 τ und 8,1 τ unter einem Quartett bei 7,25 τ . Da die quecksilbersalz-katalysierte Solvolyse von 3 zu einem Gemisch von 90 % Äthyl-

Literatur

- 1) a) M.Hanack und I.Herterich, Tetrahedron Letters, 1966, 3847; b) vgl. auch M.Hanack, J.Häffner und I.Herterich, Tetrahedron Letters, 1965, 875; c) M.Hanack, I.Herterich und V.Vött, Tetrahedron Letters, 1967, 3871.
- 2) 4-Phenyl-butin-3-yl-1-derivate (1, R=Phenyl) solvolysieren dagegen vorwiegend unter Primäraddition der Säure an die Dreifachbindung. H.R.Ward und P.D.Sherman, jr., J.Amer.chem.Soc. 89, 1962 (1967); Lit. 1c.
- 3) M.Hanack, S.Bocher, K.Hummel und V.Vött, Tetrahedron Letters, 1968, 4613
- 4) J.W.Wilson, Tetrahedron Letters, 1968, 2561.
- 5) M.Hanack, V.Vött und H.Ehrhardt, unveröffentlichte Versuche.
- 6) E.R.H.Jones, G.H.Witham und M.C.Whiting, J.Chem.Soc. (London), 1954, 3201.