

Umlagerung eines cyclischen Acetylderivates.

Solvolyse des Cyclodecin-5-yl-1-tosylates.

M.Hanack und A.Heumann

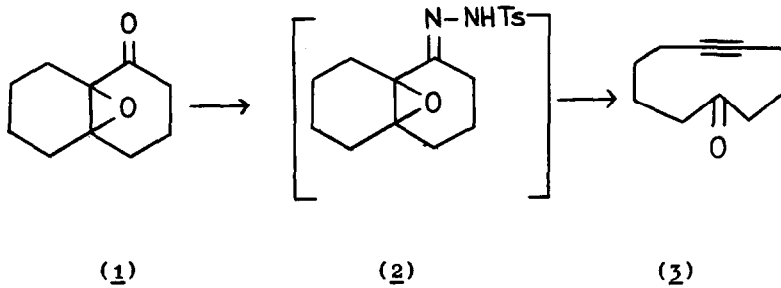
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 5 November 1969; received in UK for publication 18 November 1969)

Die Beteiligung einer Dreifachbindung bei Carboniumionenreaktionen wurde zuerst an Homopropargylderivaten beobachtet, die bei Solvolysereaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln zu Alkylcyclobutanonen und Alkylcyclopropylketonen umlagern können¹⁾. Auch wenn die Dreifachbindung vom funktionellen C-Atom weiter entfernt ist, kann eine Beteiligung unter Umlagerung eintreten, wie die Trifluoracetolyse des Heptin-6-yl-2-tosylates²⁾, die Solvolysen des Octin-6-yl-2-tosylates in verschiedenen Lösungsmitteln^{3) 4)} und die Acetolyse des 6-Phenylhexin-5-yl-1-brosylates⁵⁾ zeigten. In allen Fällen tritt teilweise eine Umlagerung zu cyclischen Produkten ein.

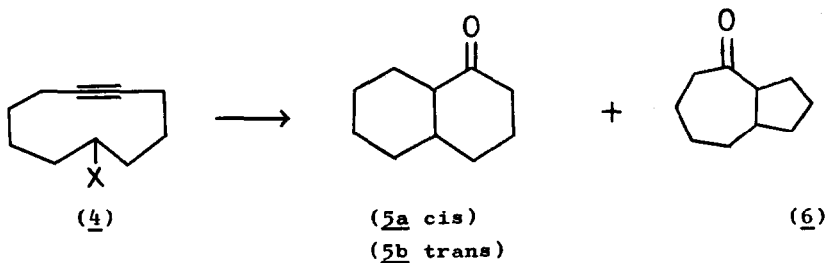
Die bei Solvolysereaktionen unter transannularer Beteiligung der Doppelbindung erfolgende Umlagerung von Cyclodecen-5-yl-1-derivaten zu Decalylverbindungen⁶⁾ ließ vermuten, daß auch für ein entsprechend gebautes Acetylderivat eine leichte Isomerisierung unter Beteiligung der Dreifachbindung möglich sein sollte.

Durch die Arbeiten von Eschenmoser und Ohloff⁷⁾ sind cyclische Acetylenketone präparativ zugänglich geworden. Zur Synthese des Cyclodecin-5-on-1 (3) wurde 9.10-Octalon-1 über das durch alkalische Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid zugängliche Epoxiketon 1 in das Tosylhydrazon 2 überführt, das in essigsaurer Lösung sofort zum Cyclodecin-5-on-1 fragmentierte⁷⁾. Sdp₁ 65-66°; IR-Spektrum: ν_{CO} 1710 cm⁻¹.



Das Keton 2 wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther zum Cyclodecin-5-ol-1 (4, X=OH) reduziert. Sdp._{0,5} 75-78°; IR-Spektrum: 2250 und 2220 cm⁻¹ (-C≡C-); NMR-Spektrum: τ =5,75 (Multipllett, tert. H); 7,53 (Singulett, OH); 7,89 und 8,29 (Multipletts, Ring-CH₂) im Verhältnis 1 : 1 : 14. Massenspektrum: Molekularpeak m/e 152.- Der Alkohol wurde mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin in sein Tosylat (4, X=OTs) überführt. 4 (X=OTs) kann sich bereits beim Aufarbeiten oder beim Stehenlassen an der Luft unter Schwarzfärbung zersetzen. Das flüssige Cyclodecin-5-yl-1-tosylat (4, X=OTs) wurde daher nach seiner Isolierung und Reinigung sofort zur Solvolyse eingesetzt.

Die Hydrolyse des Cyclodecin-5-yl-1-tosylates (4, X=OTs) in einem Aceton/Wasser-Gemisch (1:4) (5 Tage bei 70°) gepuffert mit Calciumcarbonat oder Pyridin erbrachte neben geringen Mengen ungesättigter, nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe vollständige Umlagerung zu einem Ketongemisch, bestehend aus cis-Decalon-1 (5a), trans-Dekalon-1 (5b) und Bicyclo [5.3.0] decanon-2 (6). Nichtumgelagertes Cyclodecin-5-ol -1 (4, X=OH) wurde nicht gefunden.

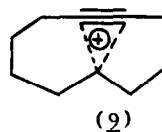
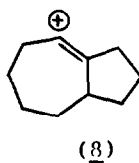
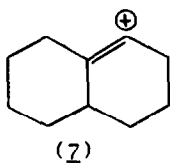


Die Identifizierung der Ketone 5 und 6 war durch gaschromatographische Analyse allein nicht möglich, da cis- und trans-Dekalon-1 (5a, 5b) nur teilweise, Bicyclo[5.3.0] decanon-2 (6) aber von 5a bzw. 5b auf den verwendeten Säulen nicht zu trennen war. Deswegen wurde zur Charakterisierung der jeweiligen Ketone eine Kombination von Gaschromatographie und Massenspektroskopie herangezogen. Beim Vergleich der Massenspektren von authentischen Präparaten mit denen der auftrennbaren Solvolyseprodukte ergab sich, daß zu ~60% trans-Dekalon-1 (5b) und 40% eines Gemisches aus cis-Dekalon-1 (5a) und Bicyclo[5.3.0] decanon-2 (6) entstanden war. Das IR-Spektrum des gaschromatographisch gereinigten Gemisches der Ketone 5a, 5b und 6 zeigte Banden, die für die entsprechenden reinen Ketone charakteristisch waren.

Die Acetolyse des Cyclodecin-5-yl-1-tosylates (4, X=OTs) gepuffert mit Natriumacetat (5 Tage bei 70°) lieferte qualitativ die gleichen Ergebnisse. Die verseiften Solvolyseprodukte (bicyclische Enolacetate konnten nur in Spuren nachgewiesen werden) bestanden ebenfalls nur aus den Ketonen 5a, 5b und 6; im Vergleich zur Hydrolyse war aber mehr trans-Dekalon-1 (5b) entstanden.

Obwohl bisher keine kinetischen Untersuchungen über die Solvolysegeschwindigkeit des Cyclodecin-5-yl-1-tosylates (4, X=OTs) vorliegen, läßt die hohe Umlagerungstendenz dieses Tosylates zu den bicyclischen Ketonen 5 und 6 auf eine Beteiligung der Dreifachbindung bei der Bildung des Carboniumions schließen. Da bei der Hydrolyse und Acetolyse, d.h. in Lösungsmitteln relativ hoher Nucleophilie nur umgelagerte Produkte gefunden wurden, scheidet ein S_N2-Anteil bei der Solvolyse durch direkte Substitution des Solvens aus. Modellbetrachtungen zeigen, daß in dem hier verwendeten Cyclodecinylnsystem (4) eine transannulare Beteiligung der Dreifachbindung wegen ihrer räumlichen Nähe zum funktionellen C-Atom besonders begünstigt ist.

Aus den bisher am Cyclodecin-5-yl-1-tosylat erhaltenen Solvo-



lyseergebnissen läßt sich nicht entscheiden, ob die Bildung der Ketone 5 und 6 über die Vinylkationen 7 und 8 oder über ein verbrücktes Kation 9³⁾ erfolgt.

Wir danken Herrn Dr. G. Ohloff, Firmenich und Cie., Genf für die Arbeitsvorschrift zur Darstellung des Cyclodecinons (3) sowie für ein Vergleichspräparat und Prof. H.L. Goering, University of Wisconsin, Madison für das IR-Spektrum des Bicyclo[5.3.0]decanons-2. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei auch an dieser Stelle für finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur

- 1) M.Hanack, J.Häffner und I.Herterich, Tetrahedron Letters, 1965, 875;
M.Hanack und I.Herterich, ibid. 1966, 3847; M.Hanack, I.Herterich und V.Vött, ibid. 1967, 3871; M.Hanack, V.Vött und H.Ehrhardt, ibid. 1968, 4617; M.Hanack, S.Bocher, K.Hummel und V.Vött, ibid. 1968, 4613; M.Hanack, I.Herterich, S.Bocher, K.Hummel und V.Vött, Liebigs Ann.Chem. im Druck.
- 2) P.E. Peterson und R.J.Kamat, J.Am.Chem.Soc. 88, 3152(1966).
- 3) P.E. Peterson und R.J. Kamat, J.Am.Chem.Soc. 91, 4521(1969).
- 4) M.Hanack und A.Heumann, unveröffentlichte Versuche.
- 5) W.D. Closson und S.A.Roman, Tetrahedron Letters, 1966, 6015.
- 6) H.L.Goering, H.H.Espy und W.D.Closson, J.Am.Chem.Soc. 81, 329(1959); H.L. Goering und W.D.Closson, ibid. 83, 3511(1961).
- 7) J.Schreiber, D.Felix, A.Eschenmoser, M.Winter, F.Gautschi, K.H.Schulte-Elte, E.Sundt, G.Ohloff, J.Kalvoda, H.Kaufmann, P.Wieland und G.Anner, Helv.chim.Acta 50, 2101(1967); P.Wieland, H.Kaufmann und A.Eschenmoser, ibid. 50, 2108(1967); D.Felix, J.Schreiber, K.Piers, U.Horn und A.Eschenmoser, ibid. 51, 1461(1968); vgl. auch M.Tanabe, D.F.Crowe, R.L.Dehn und G.Detre, Tetrahedron Letters 1967, 3739; M.Tanabe, D.F.Crowe und R.L.Dehn, ibid. 1967, 3943.