

Säurekatalysierte intramolekulare Cyclisierung von Acetylenketonen

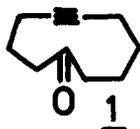
Charles E. Harding und Michael Hanack

Chemisches Institut der Universität Tübingen/Germany

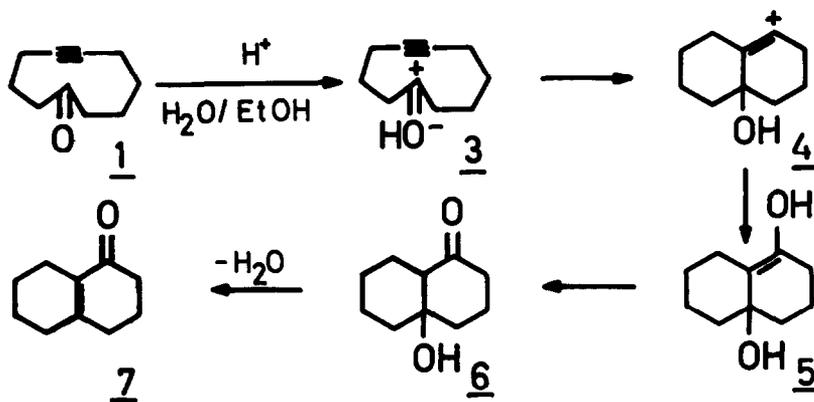
(Received in Germany 25 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Über säurekatalysierte intramolekulare Umlagerungen unter Beteiligung einer Doppelbindung ist verschiedentlich berichtet worden. Beispiele sind die säurekatalysierten Cyclisierungen von Epoxyolefinen¹⁾ sowie transannulare Cyclisierungen bei verschiedenen Naturstoffen²⁾.

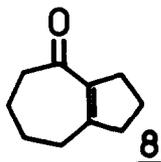
Wir haben gefunden, daß auch Acetylenketone, bei denen sich die Dreifachbindung entweder in transannularer Lage zur Ketogruppe in einem Ring oder weiter entfernt von der Carbonylgruppe in einem offenkettigen Keton befindet, säurekatalysierte Cyclisierungen eingehen können. Als Beispiel sei über die Ergebnisse der Umsetzung von Cyclodecin-5-on-1 (1) und Octin-6-on-2 (2) mit Mineral- und Lewis-Säuren berichtet.



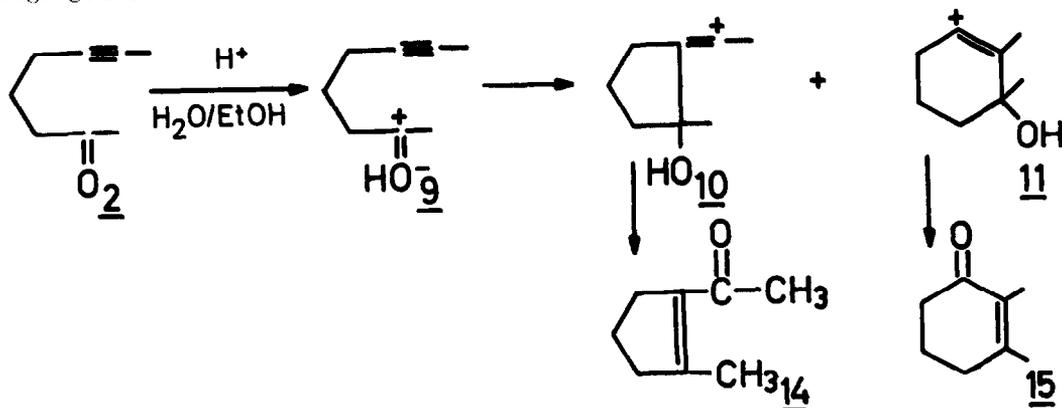
Die Ketone 1 und 2 wurden durch Epoxy-Alkinon-Fragmentierung nach der Methode von Eschenmoser, Ohloff und Mitarbeitern²⁾ dargestellt. Wird Cyclodecin-5-on-1 (1) bei Zimmertemperatur mit 3N HCl behandelt, so lagert es sich innerhalb weniger Stunden quantitativ in das 9,10-Octalon-1 (7) um. Der Mechanismus dieser Umlagerung entspricht vermutlich dem in den Formeln 1 - 7 angegebenen Weg. Die Isomerisierung von 1 erfolgt, wie auch bei anderen Umlagerungen von Cyclodecin-5-yl-1-derivaten beobachtet³⁾, ausschließlich unter Bildung des Octalons 7. Die Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und



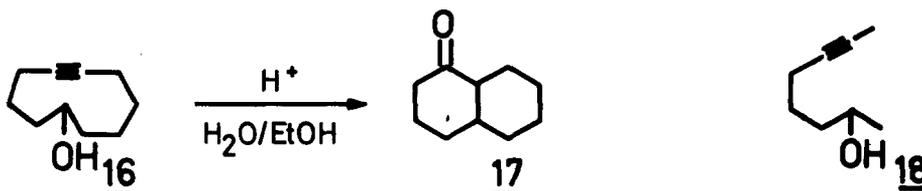
der Dreifachbindung in 3 könnte auch zum Bicyclo[5.3.0]decen-9-on-1 (8) führen. Obwohl 8 unter den angewandten Reaktionsbedingungen stabil ist, wurde es nicht gefunden⁴).



Die Umsetzung von Octin-6-on-2 (2) mit 3N HCl verläuft ebenfalls unter Umlagerung, jedoch sind dazu höhere Temperaturen (60°) und längere Reaktionszeiten notwendig. Gefunden wurde nur 2,3-Dimethylcyclohexen-2-on-1 (15), es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß das andere mögliche Produkt der Isomerisierung, 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten (14), unter den angewandten Bedingungen nicht stabil war.



Für den Mechanismus der Umlagerung ist eine säurekatalysierte Hydratisierung der Dreifachbindung unter Bildung eines Diketons und sich anschließende intramolekulare Aldolkondensation mit Sicherheit nicht auszuschließen. Da Cyclodecin-5-ol-1 (16) durch Umsetzung mit 3N HCl jedoch bereits bei 45° zum Decalon-1 (17) cyclisiert, Octin-6-ol-2 (18) aber unter Bedingungen, bei denen das entsprechende Keton 2 umgelagert wird, nicht reagiert³⁾, erscheint ein solcher Mechanismus wenig wahrscheinlich.



Der hier angenommene Mechanismus für die Umlagerung der Ketone 1 und 2, bei dem die Zwischenstufen 4 bzw. 10 und 11 durchlaufen werden, entspricht dem von Arens und Mitarbeitern postulierten Mechanismus für die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit 1-Alkynyläthern zu β -Hydroxyestern⁵⁾ und ist mit einer Prins-Reaktion für Acetylene zu vergleichen.

Die Umsetzung von Cyclodecin-5-on-1 (1) mit einem Überschuß von Bortrifluorid in Äther bei Zimmertemperatur ergab nach Aufarbeiten mit einer gesättigten Bicarbonatlösung bereits nach 10 Minuten eine quantitative Umlagerung zum 9,10-Octalon-1 (7); Bicyclo[5.3.0]decen-9-on-1 (8) wurde nicht gefunden. Die Umlagerung von Octin-6-on-2 (2) durch einen Überschuß von Bortrifluorid in Äther erfolgt wesentlich langsamer. Nach 2 Stdn. war noch keine Reaktion zu beobachten, nach 7 Tagen bei Zimmertemperatur waren jedoch 80% umgesetzt, wobei sich ein Gemisch der Ketone 14 (55%) und 15 (45%) gebildet hatte.

Über die Anwendung der Umlagerungsreaktionen auf andere Acetylenketone, sowie über Untersuchungen der Reaktionsmechanismen⁶⁾, werden wir später berichten.

C. E. H. dankt der Alexander v. Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) D.J. Goldsmith, B.C. Clark, Jr., und R.C. Joines, Tetrahedron Letters 1967, 1211; D.J. Goldsmith und B.C. Clark, Jr., ibid., 1967, 1215; L. Canonica, M.Ferrari, U.M. Pagnoni und F. Pelizzoni, Tetrahedron 25, 1 (1969); A. Eabi, D.H.R. Barton und A. Lindsey, J.Chem.Soc. 1953, 3124; A. Nickon, J.Am.Chem.Soc., 77, 1190 (1955); vgl. auch W.S. Johnson, Accounts Chem.Res. 1, 1 (1968) dort weitere Literatur; D.H.R. Barton, O. Bockman und P. de Mayo, J.Chem.Soc. 1960, 2263.
- 2) J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K.H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kavoda, H. Kaufmann, P. Wieland und G. Anner, Helv.chim.Acta, 50, 2101 (1967).
- 3) C.E. Harding und M. Hanack, Chem.Ber. im Druck.
- 4) Wir danken Herrn Dr. G. Ohloff, Firmenich und Cie, Genf, für eine Probe des Ketons 8.
- 5) H. Vieregge und J.F. Arens, Rec.trav.chim., 76, 547 (1957); H. Vieregge und J.F. Arens, ibid., 78, 921 (1959); H. Vieregge, H.M. Schmidt, J. Renema, H.J.T. Bos und J.F. Arens, ibid., 85, 949 (1966).
- 6) vgl. dazu H. Vieregge, H.J.T. Bos und J.F. Arens, Rec.trav.chim., 78, 664 (1959); H. Vieregge, H.M. Schmidt, J. Renema, H.J.T. Bos und J.F. Arens, ibid., 85, 929 (1966) dort weitere Literatur; J. Ficini und A. Krief, Tetrahedron Letters, 1967, 2497; W.J. Middleton, J.Org.Chem., 30, 1307 (1965); H.J.T. Bos und J.F. Arens, Rec.trav.chim. 82, 845 (1963); G. Büchi, J.T. Kofron, E. Koller und D. Rosenthal, J.Am.Chem.Soc. 78, 876 (1956).