

SÄUREKATALYSIERTE UMLAGERUNG VON 1.2-BISMETHOXYCARBONYLCYCLOPROPENEN

Lutz Schrader


Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,
415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland.

Bei Versuchen, die photolytisch aus den entsprechenden 3H-Pyrazolen ¹⁾ u.a. entstandenen Cyclopropene 1a - d durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol zu isolieren, stellten wir überraschend fest, daß diese sich bereits unter den Bedingungen der Chromatographie in die Lactone der 4-Hydroxy-buten-2- bzw. -penten-2-säuren (2a - d) umlagern.



Dünnschichtchromatographische sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsgemische zeigen, daß die Umlagerung 1 → 2 praktisch quantitativ verläuft.

Tabelle 1: Analytische Daten der Verbindungen 2a - 2d

<u>2</u>	R ¹	R ²	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹) CO CO ₂ CH ₃	NMR (τ) 
a	CH ₃	C ₆ H ₅	41-2	85	1778 1738	3,33
b	CH ₃	Naphthyl-2	92-3	90	1750 1730	3,28
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	111-2	87	1783 1740	3,17
d	p-Tolyl	p-Tolyl	138-9	92	1780 1745	3,29

Die Strukturzuordnung von 2 folgt aus Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektren.

Tabelle 2: Teilmassenspektren der Verbindungen 2c und 2d

<u>2c</u>	<u>2d</u>				
m/e	relative Intensität	Fragmente	m/e	relative Intensität	Fragmente
294	12	M ⁺	322	18	M ⁺
235	6	M-CH ₃ CO ₂	263	8	M-CH ₃ CO ₂
217	9	M-C ₆ H ₅	231	2	M-C ₇ H ₇
191	16	M-CH ₃ CO ₂ -CO ₂	219	30	M-CH ₃ CO ₂ -CO ₂
189	20	M-C ₆ H ₅ -CO	203	8	M-C ₇ H ₇ -CO
105	100	C ₆ H ₅ CO	119	100	C ₇ H ₇ CO

Es ist bekannt, daß Cyclopropenderivate gegen starke Säuren empfindlich sind ²⁾. So entsteht aus 1.2.3-Triphenylcyclopropen ³⁾ unter Säurekatalyse 1.2-Diphenylinden. Die Umlagerung von 3 in methanol H_2SO_4 liefert das Lacton 4 ⁴⁾.



Die Umlagerung von 1 \rightarrow 2 verläuft unter relativ milden Bedingungen, unter denen 3, wie Kontrollversuche zeigen, unverändert bleibt. 3 ist auch in 40 %iger methanol. H_2SO_4 bei Raumtemperatur noch stabil und lagert sich erst nach 19-stdg. Erhitzen unter Rückfluß zu 40 % in 4 um ⁴⁾. Die Ursache hierfür könnte eine erschwerte Protonierung der Cyclopropendoppelbindung von 3 sein, die Teil eines Stilbensystems ist. Denkbar ist aber auch, daß die Umlagerung 1 \rightarrow 2 dadurch erleichtert ist, daß hier eine Protonierung der Carbonylgruppe und nicht der Doppelbindung vorhergeht.

Allg. Vorschrift zur Umlagerung der Cyclopropene 1a - d in die Lactone 2a - d:

1.0 g 1a - d wurden in 50 ml absol. Benzol gelöst, zu 20 g Kieselgel (Merck 0,2 - 0,5 mm) gegeben und 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Vom Kieselgel wurde abdekantiert, dieses noch zweimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 /Äthanol = 90 : 10 gewaschen, die vereinigten Lösungen eingengt und aus Methanol umkristallisiert.

Literaturverzeichnis:

- 1) L. Schrader,
Chem. Ber. 104, 941 (1971).
 - 2) G. L. Closs, Cyclopropenes in Advances in Alicyclic Chemistry,
Vol. 1, S. 91, Academic Press, New York und London, 1966.
 - 3) R. Breslow, Rearrangements in Small Ring Compounds in Molecular
Rearrangements, Part 1, S. 258, Interscience Publishers, New York,
London, 1963.
 - 4) R. Breslow, R. Winter und M. Battiste,
J. Org. Chem. 24, 415 (1959).
-