

ÜBER EINE UMLAGERUNGSREAKTION VON CYCLOHEPTEN-2-ON-1
UND CYCLOOCTEN-2-ON-1

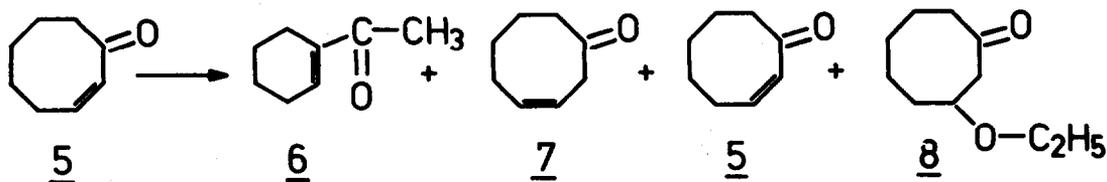
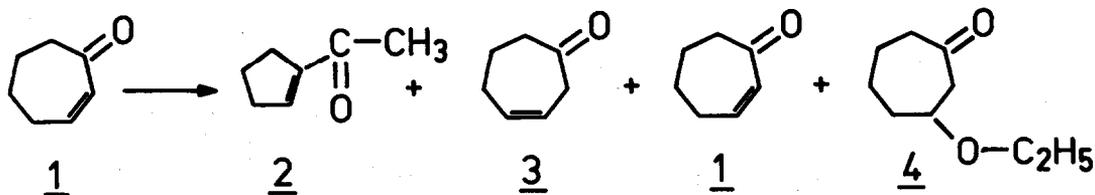
Erich Lamparter und Michael Hanack*

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes
6600 Saarbrücken/Germany

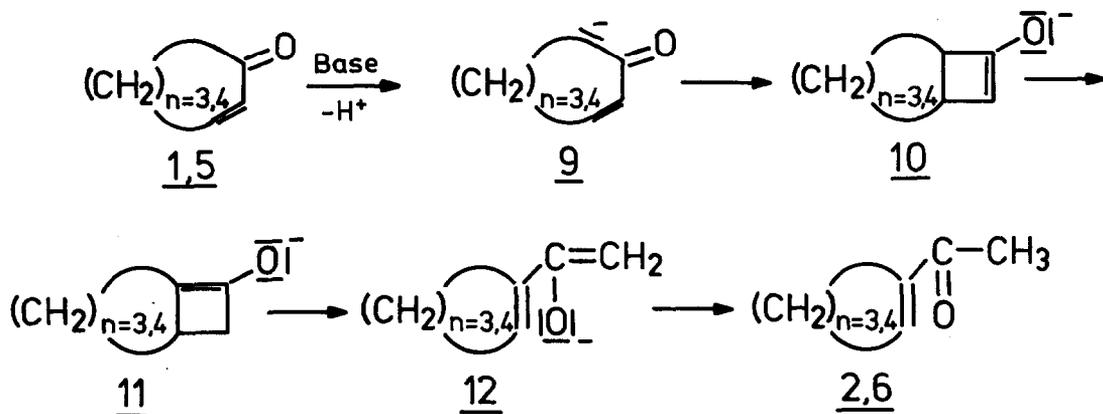
(Received in Germany 6 March 1974; received in UK for publication 20 March 1974)

Kürzlich berichteten wir über die Solvolyse von Cyclohepta-1,3-dienyl- und Cycloocta-1,3-dienyl-2-trifluormethansulfonat¹⁾. Beide Verbindungen solvolysieren in 60 proz. wässr. Äthanol bei 140⁰ mit Triäthylamin als Puffer unter Bildung von Cyclohepten-2-on-1 (1) bzw. Cycloocten-2-on-1 (5) und Cycloocten-3-on-1 (7). Daneben entstanden bei der Solvolyse von Cyclohepta-1,3-dienyltriflat unter Ringverengung 55% 1-Acetylcyclopenten-1 (2), Cycloocta-1,3-dienyltriflat lagerte bis zu 63% in 1-Acetylcyclohexen-1 (6) um.

Die umgelagerten Ketone 2 und 6 sind keine direkten Solvolyseprodukte der beiden Trifluormethansulfonate, sondern entstehen durch Sekundärreaktion aus den zunächst gebildeten Cycloalkanonen 1 bzw. 5. Wird Cyclohepten-2-on-1 (1) gelöst in 60 proz. wässr. Äthanol eine

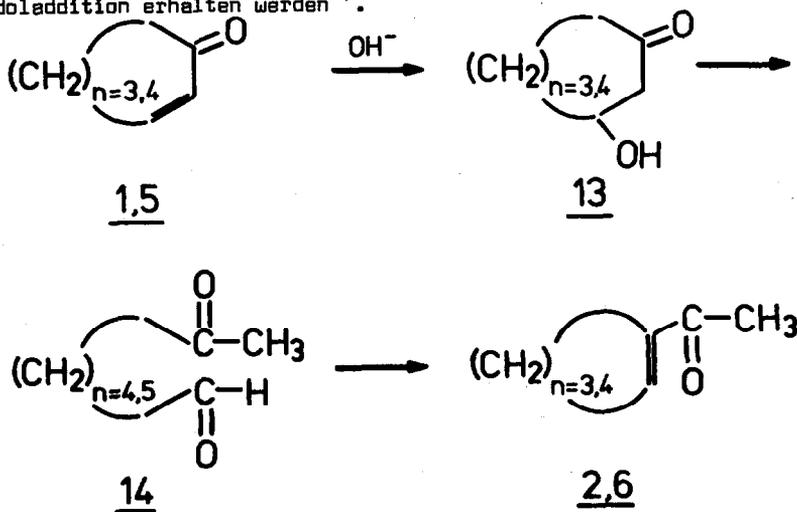


Woche lang mit Triäthylamin als Base auf 140⁰C erhitzt, so zeigt die gaschromatographische Analyse als einziges Reaktionsprodukt 1-Acetylcyclopenten-1 (2) (s. Tabelle). Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus Cycloocten-2-on-1 (5) über 90% 1-Acetylcyclohexen-1 (6).



Aus Gründen der Orbital-Symmetrie, sowie aus sterischen Gründen ist eine transannulare Umlagerung von 9 nach 10 wenig wahrscheinlich. Die der Zwischenstufe 10 bzw. 11 entsprechenden Ketone, Bicyclo[3.2.0]heptanon-7 und Bicyclo[4.2.0]octanon-8, wurden bei keiner der Umlagerungsreaktionen gefunden, Bicyclo[3.2.0]heptanon-7 lagert bei 140^o in 60 Proz. wässr. Äthanol unter Zusatz von Triäthylamin als Base nicht in Acetylcyclopenten-1 (2) um. Auch bei höheren Temperaturen (180^o) und Anwendung stärkerer Basen (Kaliumtertiärbutylat und Natronlauge) konnte Bicyclo[3.2.0]heptanon-7 nicht zum Keton 2 isomerisiert werden.

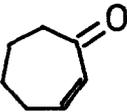
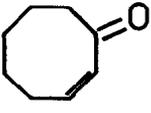
Die Umlagerungsreaktion kann deshalb besser durch folgenden Mechanismus erklärt werden: Durch nucleophile Addition des Lösungsmittels (Wasser und/oder Äthanol) an die Doppelbindung der Enone 1 und 5 entstehen zunächst die Ketole 13⁶⁾. Diese reagieren unter Retroaldol-Spaltung zu den Ketoaldehyden 14, woraus die Acetylcycloalkenone 2 und 6 durch intramolekulare Aldoladdition erhalten werden⁷⁾.



Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 100°C erbrachte unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen beim Cycloheptenon 1 48% 1-Acetylcyclopenten-1 (2), während aus Cyclooctenon 5 noch 25% 1-Acetylcyclohexen-1 (6) gebildet wurde (s. Tabelle). Wird Triäthylamin bei der Reaktion nur in katalytischen Mengen zugesetzt, so geht, wie die Tabelle zeigt, der Anteil an den Acetylcycloalkenen 2 und 6 deutlich zurück. Aus den in der Tabelle angegebenen relativen Produktzusammensetzungen unter verschiedenen Bedingungen geht hervor, daß die Umlagerungsreaktionen zu 2 bzw. 6 basen- und temperaturabhängig sind, wobei sowohl eine höhere Basenkonzentration als auch eine höhere Temperatur zu höheren Anteilen an den entsprechenden Acetylcycloalkenen 2 bzw. 6 führen.

Tabelle

Reaktionsprodukte bei der Umsetzung der Cycloalkenone
1 und 5 in 60 proz. wässr. Äthanol. Reaktionszeit 1 Woche.

Verbindung	Triäthylaminzusatz	Temperatur	Produkte in % *			
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
 <u>1</u>	5 Mol	140°	-	100%	-	-
	5 Mol	100°	28%	48%	10%	14%
	Katal. Menge	140°	50%	3%	17%	30%
	Katal. Menge	100°	-	-	-	-
 <u>5</u>	5 Mol	140°	-	92%	-	-
	5 Mol	100°	4%	25%	39%	32%
	Katal. Menge	140°	33%	13%	34%	20%
	Katal. Menge	100°	45%	2%	3%	50%
				<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>

*) gaschromatographisch bestimmt.

Für die bisher unseres Wissens bei den Ketonen 1 und 5 noch nicht beschriebene Umlagerungsreaktion können zunächst zwei Mechanismen diskutiert werden²⁾:

Das aus den Cycloalkenonen 1 und 5 mit der Base entstehende Anion 9 addiert sich unter transannularer Reaktion an die Doppelbindung, wobei unter Elektronenverschiebung das bicyclische Enolat 10 bzw. 11 entsteht. Wie bei den 10 bzw. 11 entsprechenden Kohlenwasserstoffen beschrieben³⁾, aber auch bei Ketonenaminen⁴⁾ ähnlicher Struktur und sterisch behinderter Cyclobutanonen⁵⁾ beobachtet, lagert das bicyclische Enolat 11 dann bei höheren Temperaturen unter Ringöffnung in 12 um, aus dem sich durch Aufnahme eines Protons das Acetylcycloalken 2 bzw. 6 bildet.

Für diesen Mechanismus sprechen folgende experimentelle Daten: Bei der Umsetzung der Ketone 1 und 5 in 60 proz. wässr. Äthanol wurden auch die durch Addition von Äthanol an die Doppelbindung entstehenden Äther 4 und 8 erhalten (Tabelle). 6-Oxoheptanal-1 (14, n = 4) aus 1-Methylcyclohexan-1,2-diol durch Oxidation mit Bleitetraacetat zugänglich⁸⁾ wurde in 60 proz. wässr. Äthanol mit einem 5 molaren Überschuß an Triäthylamin 1 Woche lang auf 140° erhitzt, wobei 1-Acetylcyclopenten-1 (2) als einziges Produkt entstand. Auch mit katalytischen Mengen Triäthylamin reagiert 6-Oxoheptanal-1 bei gleichen Bedingungen quantitativ zu 1-Acetylcyclopenten-1 (2).

LITERATUR

- 1) E. Lamparter und M. Hanack, Chem. Ber., 106, 3216 (1973).
- 2) vgl. J. Meinwald und S.L. Emerman, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5687 (1956); J. Meinwald und P.C. Lee, ibid, 82, 699 (1960).
- 3) H. Weingarten, Synth. Comm., 1, 161 (1971).
- 4) S. Hünig und H. Hoch, Fortschr. Chem. Forsch., 14, 249 (1970).
- 5) R.D. Kimbrough, jr., J. Org. Chemistry, 28, 3577 (1963); R.D. Kimbrough, jr. und R.D. Hancock, jr., Chemistry and Industry, 26, 1180 (1965).
- 6) N. Heap und G.H. Whitham, J. Chem. Soc. [London] (B) 1969, 1131; H. Nozaki, M. Kurita und R. Noyor, Tetrahedron Lett., 1968, 2025.
- 7) J. Maclean und R.P.A. Sneedon, Tetrahedron, 1963, 1307.
- 8) vgl. B.G. Kovalev, N.P. Dormidontova, E.M. Altmark und A.A. Shamshurin, Otd. Obshch. Tekh. Khim. 1967, 53 (Chem. Abstr., 68, 113993 (1968)).