

$S_N$ -REAKTIONEN AM 1,5-DI-TERT.BUTYL-3-BROM-PENTA-1,4-DIIN

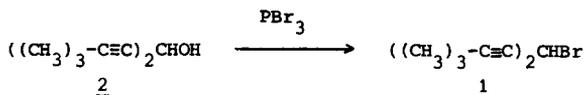
Hagen Hauptmann

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 6 August 1974; received in UK for publication 28 August 1974)

Die ausgeprägte Reaktivität der Propargylhalogenide ist in einer Vielzahl von Untersuchungen belegt <sup>1)</sup>. Leicht verlaufende Solvolysen sowie Alkylierungsreaktionen <sup>2)</sup> ließen auch bei den 3-Brom-penta-1,4-diinen - einer bislang noch wenig untersuchten Verbindungsklasse - als bis-äthinylierten Alkylhalogeniden ein ähnliches Reaktionsverhalten erwarten.

Im folgenden wird über einige  $S_N$ -Reaktionen am 1,5-Di-tert.butyl-3-brom-penta-1,4-diin 1 berichtet.



1 ist entsprechend anderen Vertretern dieser Verbindungsklasse <sup>3,4)</sup> aus dem Carbinol 2 und Phosphortribromid in Petroläther (oder Äther) in 68% Ausbeute als farbloses, an der Luft rasch gelb werdendes Öl zugänglich.

1,  $K_{p_{0.05}} = 65-67^\circ\text{C}$ ;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1,22$  (s, 18 H), 5,03 (s, 1 H);

IR-Spektrum: 2330, 2290, 2240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ );

Massenspektrum: (rel.Int.): m/e: 254 ( $\text{M}^+$ , 8%), 175 ( $\text{M}^+-\text{Br}$ , 100%).

Das bislang nicht bekannte Carbinol 2 entsteht nach herkömmlicher Methode <sup>3)</sup> aus tert.Butylacetylen und Ameisensäuremethylester.

2, Ausbeute: 72%;  $F_p = 75-77^\circ\text{C}$ ;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1,22$  (s, 18 H), 2,33 (s, 1 H), 4,91 (s, 1 H);

IR-Spektrum (KBr): 3360  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 2240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

Solvolysiert man 1 in Lösung primärer Alkohole ( $\text{R}'\text{OH}$ ), so bilden sich in guten Ausbeuten die Äther 3 (s. Tabelle, 3a-3e Reaktionstemp.  $25^\circ\text{C}$ , 12 Stdn., 3f,3g  $110^\circ\text{C}$ , 12 Stdn.).

Tabelle: Aus 1 und prim. Alkoholen dargestellte Äther 3

R' Verb.	Ausb. [%]	Kp <sub>0,05</sub> [°C]	<sup>1</sup> H-NMR [δ] (in CCl <sub>4</sub> )
CH <sub>3</sub> <u>3a</u>	60	116-118 (14 Torr)	1,21 (s, 18H) 3,22 (s, 3H) 4,7 (s, 1H)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <u>3b</u>	59	40-42	1,22 (s, 18H) 1,18 (t, J=7 Hz, 3H) 3,59 (q, J=7 Hz, 2H) 4,78 (s, 1H)
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <u>3c</u>	68	93-96	1,23 (s, 18H) 2,6 (s, 1H) 3,6 (s, 4H) 4,88 (s, 1H)
CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> <u>3d</u>	73	61-63	1,22 (s, 18H) 4,03 (d, J=5 Hz, 2H) 4,85 (s, 1H) 5,03-6,3 (m, 3H)
CH <sub>2</sub> C≡CH <u>3e</u>	70	70-72	1,22 (s, 18H) 2,26 (t, J=2,5 Hz, 1H) 4,11 (d, J=2,5 Hz, 2H) 4,9 (s, 1H)
CH <sub>2</sub> C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <u>3f</u>	49	166-169	1,22 (s, 18H) 4,37 (s, 2H) 5,03 (s, 1H) 7,1-7,48 (m, 5H)
CH <sub>2</sub> C≡C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <u>3g</u>	72	100-103	1,23 (s, 18H) 4,08 (s, 2H) 4,87 (s, 1H)

Der Versuch einer Hydrolyse von 1 durch wässrige methanolische Natronlauge liefert ein Öl, in dem <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch 3a sowie 4 als Produkt einer basenkatalysierten Acetylen-Allen-Umlagerung nachgewiesen werden kann (Produktverhältnis 3a : 4 = 60:40).

Mit wässriger NaOH in Dimethoxyäthan (12 Stdn. 60°C) oder unter stark basischen Bedingungen (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) wird nur noch 4 gebildet.

4 Ausbeute: 65%, Kp<sub>0,05</sub> = 60-62°;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): δ = 1,08 (s, 9H), 1,22 (s, 9H), 5,23 (s, 1H);

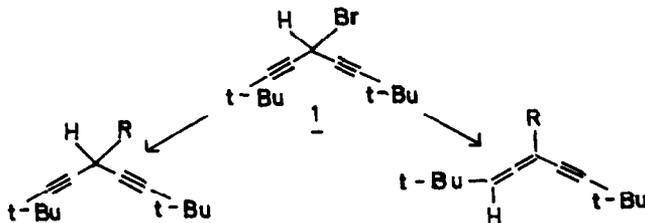
IR-Spektrum: 2210 cm<sup>-1</sup> (C≡C), 1935 cm<sup>-1</sup> (C=C=C).

Schwach basische Alkoholate wie Natriumphenolat reagieren erwartungsgemäß unter Substitution.

Phenyläther 3h, Ausbeute: 60%,  $Kp_{0.05} = 92-95^{\circ}\text{C}$ ;  $Fp = 35-37^{\circ}\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1,18$  (s, 18 H), 5,3 (s, 1 H), 6,66-7,33 (m, 5 H);

$\text{Massenspektrum}$ :  $m/e = 268$  ( $M^+$ ).



Verb. (Reagens):

3 R = OR' (R'OH)

3h R =  $\text{OC}_6\text{H}_5$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ )

5 R = CN (KCN)

6a R =  $\text{P}\phi_3^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$  ( $\phi_3\text{P}$ )

Verb. (Reagens):

4 R = Br (NaOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ )

6b R =  $\text{P}\phi_3^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$  ( $\phi_3\text{P}$ )

Während einfache Propargylhalogenide mit NaCN oder KCN nur unübersichtlich reagieren - Äthynylcyanide sind nur bei Einsatz katalytisch wirksamer Kupfersalze zugänglich <sup>5)</sup> ergibt 1 mit KCN in Acetonitril bei Raumtemperatur glatt das Nitril 5.

5, Ausbeute: 75%;  $Kp_{0.05} = 45-47^{\circ}\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1,20$  (s, 18 H), 5,07 (s, 1 H).

Propargylhalogenide alkylieren Triphenylphosphin zu Phosponiums Salzen, deren Ylide Wittig-Reaktionen eingehen <sup>6)</sup>.

Beim Zutropfen von 1 zu einer xylolischen Lösung von Triphenylphosphin scheidet sich bei Raumtemperatur ein farbloser Feststoff ab, bei dem es sich um das durch Umlagerung aus dem Primärprodukt 6a entstandene Allenin-phosponiumsalz 6b handelt.

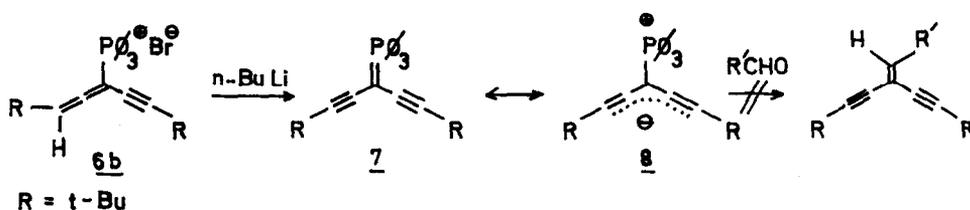
6b, Ausbeute: 45%;  $Fp = 183-185^{\circ}\text{C}$  (aus  $\text{CHCl}_3/\text{Äther}$ );

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,83$  (s, 9 H), 1,02 (s, 9 H), 6,17 (d,  $^4J_{\text{P-H}} = 11$  Hz, 1 H), 7,4-8,1 (m, 15 H);

$\text{IR-Spektrum}$  (KBr):  $2220 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $1930 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

6b geht in ätherischer Suspension mit äquimolaren Mengen n-Butyllithium als orange-farbenes Ylid 7 in Lösung, dessen  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  in Dioxan für die tert. Butylgruppen ein Singulett bei 0.71 ppm zeigt.

7 setzt sich auch unter verschärften Reaktionsbedingungen (siedendes THF) nicht mit reaktiven Carbonylverbindungen wie Benzyldehyd um.



Dieses Verhalten lässt sich durch Resonanzstabilisierung im Alkyldenrest entsprechend Formelbild 8 erklären; hierin findet man eine Parallele zum Triphenylphosphin-cyclopentadienyliden, einem reaktionsträgen Ylid mit quasiaromatischem Anion <sup>7)</sup>.

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1) D.R. Taylor, *Chem.Rev.*, 67, 317 (1967);  
G.H. Viehe: *Chemistry of Acetylenes*, Dekker, New York 1969, S. 390.
- 2) A. Buraway und E. Spinner, *J.Chem.Soc.* (1954) 3752;  
H.J. Biel und F.J. DiPierro, *J.Amer.Chem.Soc.* 80, 4609, 4614 (1958);  
V.J. Shiner, Jr., und J.W. Wilson, *ibid.* 84, 2402 (1962);  
G.F. Hennion und K.W. Nelson, *ibid.* 79, 2142 (1957);  
G.F. Hennion und D.E. Maloney, *ibid.* 73, 4735 (1951).
- 3) C.K. Liang, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 53, 33, 41 (1933);  
J. Chauvelier, *Ann.Chim. (Paris)*, 3 (12), 393 (1948);  
E.R.H. Jones, L.Skattebøl und M.C. Whiting, *J.Chem.Soc.* (1956) 4765.
- 4) K.G. Migliorese, Y. Tanaka und S.J. Miller, *J.Org.Chem.* 39, 739 (1974);
- 5) L.I. Smith und J.S. Swenson, *J.Amer.Chem.Soc.* 79, 2962 (1957);  
P. Kuritz, H. Gold und H. Disselknötter, *Liebigs Ann.Chem.* 624, 1 (1959);  
P.M. Greaves, S.R. Landor und D.R. Laws, *Chem.Comm.* (1965) 321.
- 6) K. Eiter und H. Oedinger, *Liebigs Ann.Chem.* 682, 62 (1965);  
E.J. Corey und R.A. Ruden, *Tetrahedron Lett.* (1973) 1495.
- 7) F. Ramirez und S. Levy, *J.Amer.Chem.Soc.* 79, 67 (1957).