

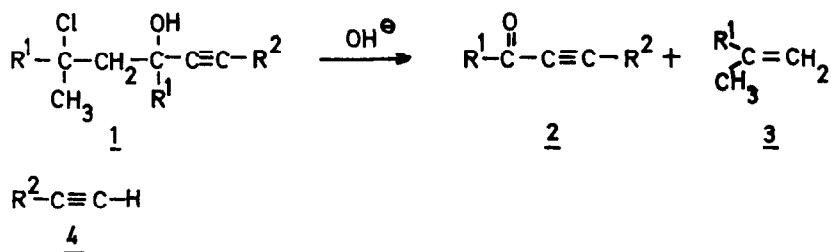
BASENINDUZIERTE FRAGMENTIERUNG VON 5-CHLOR-1-PENTIN-3-OLEN
ZU α, β -ACETYLENKETONEN

Hagen Hauptmann und Monika Mader
Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg

(Received in Germany 29 June 1977; received in UK for publication 12 July 1977)

Die baseninduzierte Fragmentierung von 3-Halogenpropanolen¹ oder 1,3-Glykolmonosulfonylestern² führt zu Ketonen bzw. Aldehyden und Olefinen³.

Wir berichten über die Anwendung dieser Fragmentierungsreaktion auf 5-Chlor-1-pentin-3-ole 1 zur Darstellung der α, β -Acetylenketonen 2⁴.



Unter folgenden Bedingungen fragmentiert 1 zu 2 (s. Tab.) und Olefin 3⁵.

- Lösungen von 1 in Tetrahydrofuran werden bei Raumtemp. mit 2 Äquiv. 1n NaOH gerührt.
- Lösungen von 1 in Ether (oder Benzol bzw. Methylenchlorid) werden bei Raumtemp. mit 2 Äquiv. 1n NaOH unter Zusatz von 10-15 Molproz. Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator gerührt.
- Lösungen von 1 in abs. Benzol werden bei Raumtemp. mit 2 Äquiv. KOH-Pulver unter Zusatz von 0,5 Molproz. 18-Krone-6 gerührt.

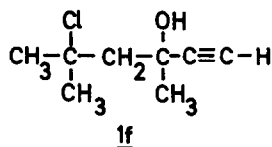
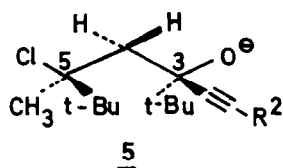
Tabelle: Durch Fragmentierung von 1 dargestellte α,β -Acetylenketone 2

Verb.	R ¹	R ²	Fragmentierungs- methode (Lösungsmittel)	Rkt.-Zeit [Std.n.]	Ausb. [%]	Kp [°C] (mm)
<u>2a</u>	CH ₃	t-C ₄ H ₉	(a)	8	69	45 ^{Lit. 6}
			(b) (Ether)	12	64	(12)
			(c)	6	41	
<u>2b</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	(a)	8	64	52 ^{Lit. 7}
			(b) (Ether)	6	57	(0,01)
<u>2c</u>	CH ₃	CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	(b) (Ether)	8	53	88-90 (0,05)
<u>2d</u>	CH ₃	CH ₂ O-THP ^{x)}	(b) (Benzol)	5	40	70 (0,05)
<u>2e</u>	CH ₃	CH(t-C ₄ H ₉)O-THP ^{x)}	(a)	12	41	80-81
			(b) (Ether)	48	35	(0,05)
<u>2f</u>	CH ₃	H	(b) (Ether)	8	0	
<u>2g</u>	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	(b) (Ether)	60	58	58-59 (14)
<u>2h</u>	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	(b) (Ether)	34	57	73-75 ^{Lit. 7} (0,2)
<u>2i</u>	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	(a)	60	3 ^{xx)}	72-73
			(c)	6	25	(14)
<u>2j</u>	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	(a)	60	7 ^{xx)}	80-82 ^{Lit. 8}
			(c)	6	24	(0,05)

x) THP = 2-Tetrahydropyranyl; xx) nicht rein isoliert.

α,β -Acetylen-carbinole kann man mit Basen in terminale Acetylene spalten¹⁰. Diese Reaktion zeigt auch 1 (bzw. seine Dehydrochlorierungsprodukte⁹). Unter den Fragmentierungsbedingungen entstehen in ca. 10-20% Ausb. die Acetylene 4.

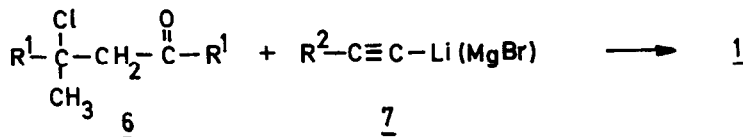
Nach C.A.Grob fragmentieren 3-Halogenpropanole in einem synchronen Prozeß, der bestimmten sterischen Bedingungen unterliegt, mit dem Alkoholat-anion als fragmentierender Zwischenstufe¹. Der Einfluß sterischer Faktoren fällt besonders bei den Versuchen zur Fragmentierung der Carbinole 1i und 1j auf. Zwar läßt sich die unter wässrigen Bedingungen erschwerte Deprotonierung der tert. OH-Gruppe umgehen, indem man Kronenether und KOH-Pulver in abs. Benzol verwendet¹¹, die dennoch mäßigen Ausbeuten an 2i und 2j zeigen aber, daß die raumfüllenden Gruppen am C₃- und C₅-Atom die Einstellung der für die Fragmentierung günstigsten Konformationen³ - wie z.B. 5 - behindern, so daß verstärkt Nebenreaktionen wie Eliminierungen und Umlagerungen auftreten.



Acetylacetylen 2f ist aus 1f nicht zugänglich, da es unter den Reaktionsbedingungen Folgeprodukte gibt. Die Möglichkeiten, 1f durch Substitution an der terminalen Acetylengruppe zu neuen Verbindungen des Typs 1 abzuwandeln und zu fragmentieren, werden derzeit untersucht.

Die zur Darstellung von 1 benötigten β -Chlorketone 6 werden aus den entsprechenden Aldolen¹² und konz. Salzsäure hergestellt¹³.

6a: R¹ = CH₃^{Lit. 13}; 6b: R¹ = C₂H₅, Ausb. 65%, Kp₂₅ 47-50°C; 6c: R¹ = t-C₄H₉, Ausb. 63%, Kp_{0,05} 68°C, Fp 24-27°C.



5-Chlor-1-pentin-3-ole 1: Darstellung durch Zutropfen äquimolarer Mengen 6 zum Lithiumacetylid 7 (1f aus Monoacetylengrignard, 30 Min., Raumtemp.) bei -20 bis -30°C in Ether und hydrolytischer Aufarbeitung nach 30 Min., bei 1i und 1j nach 60 Min.

1a: Ausb. 86%, Kp_{0,05} 70°C; 1f: Ausb. 41%, Kp₁ 42-44°C; 1g: Ausb. 86%, Kp_{0,05} 80°C; 1i: Ausb. 88%, Kp₁₀-4 90°C; 1b, 1c, 1d, 1e, 1h, und 1j erhält

man in 85-90-proz. Ausbeute. Sie lassen sich nicht unzersetzt destillieren. Weitere Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Petrolether (2/1). Zur Fragmentierung wurden sie direkt nach Abziehen flüchtiger Bestandteile bei 50°C im Ölpumpenvak. eingesetzt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. W.Fischer und C.A.Grob, *Tetrahedron Lett.* (1975), 3547, dort weitere Lit.
2. H.B.Henbest und B.B.Millward, *J.Chem.Soc.* (1960), 3575.
3. C.A.Grob, *Angew.Chem.* 81, 543 (1969), *Angew.Chem.internat.Edit.* 8, 535, (1969).
4. Übliche Methoden zur Darstellung von α, β -Acetylenketonen: H.G.Viehe, *Chemistry Of Acetylenes*, S. 247 ff. Marcel Dekker New York (1969); K.Bowden, I.M.Heilbron, E.R.H.Jones und B.L.C.Weedon, *J.Chem.Soc.* (1946) 39.
5. Bei der Fragmentierung von 1 gebildetes Isobuten wurde als Bromderivat identifiziert.
6. R.Heilmann, G.de Gaudemaris und P.Arnaud, *Bull.Soc.Chim.Fr.* (1957) 119.
7. D.Nightingale und F.Wadsworth, *J.Amer.Chem.Soc.* 67, 416 (1945).
8. G.Hortmann und R.L.Harris, *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 2471 (1971).
9. Die Fragmentierung γ -nucleofug substituierter Propanole ist im allgem. von Eliminierungen und Oxetanbildung begleitet: Lit.¹; W.H.Richardson, C.M.Golino, R.H.Wachs und M.B.Yelvington, *J.Org.Chem.* 36, 943 (1972); Oxetanderivate durch Basenreaktion von 1 wurden nicht gefunden.
10. W.Chodkiewicz, *Ann.Chim.* (13) 2, 819 (1957).
11. Vgl. Verseifung sterisch stark gehinderter Ester unter Verwendung von Kronenethern: C.J.Pedersen, *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 7017 (1967).
12. J.Colonge, *Bull.Soc.Chim.Fr.* (5) 1, 1105 (1934).
13. C.E.Miller, *J.Amer.Pharm.Assoc.* 31, 516 (1942).