

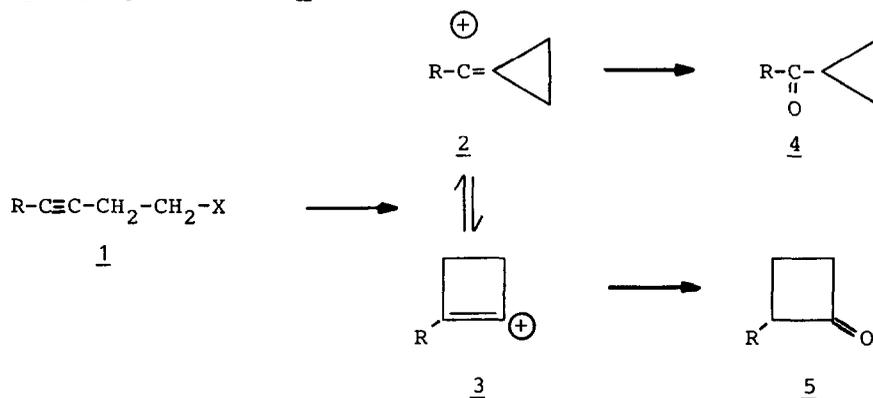
KONDENSIERTE CYCLOBUTANONE AUS CYCLISCHEN HOMOPROPARGYLDERIVATEN

Michael Hanack\*, Werner Schumacher und Erich Kunzmann

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Lehrstuhl für Organische Chemie II, 7400 Tübingen/Germany

Bei der Solvolyse von reaktiven Homopropargylderivaten 1 in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie werden Cyclopropylketone 4 und Cyclobutanone 5 erhalten<sup>1)</sup>. Eingehende mechanistische Untersuchungen zeigten, daß die Homopropargylumlagerung über die stabilisierten Vinylkationen 2 und 3 als Zwischenstufen abläuft, die mit dem Lösungsmittel zu den Ketonen 4 und 5 weiterreagieren<sup>2)</sup>. Bei der Homopropargylumlagerung hängt die Produktzusammensetzung vom Substituenten R in 1 ab. Ist R = H oder Alkyl, werden überwiegend die entsprechenden Cyclobutanone 5, R = H, R = Alkyl erhalten. Ist R = Aryl oder Cyclopropyl, so entstehen infolge des stabilisierenden Effektes dieser Substituenten auf das intermediäre Cyclopropylidenmethylkation 2 bevorzugt die entsprechenden Cyclopropanderivate 4<sup>1)3)</sup>.



Die Homopropargylumlagerung besitzt präparative Bedeutung als einfache Methode zur Synthese von Cyclobutanonen. So reagiert z.B. das leicht zugängliche

3-Butinyltrifluormethansulfonat (Triflat) 1, R = H, X = OTf (Tf = SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) in Trifluoressigsäure in einer Ausbeute von 60% zu reinem Cyclobutanon<sup>4)</sup>. 2-Alkylcyclobutanone 5, R = Alkyl werden auf die gleiche Weise ausgehend von 1 leicht und in hohen Ausbeuten erhalten<sup>4)</sup>. Die relativ hohe Stabilität der Cyclobutenylkationen 3<sup>5)</sup> verschafft der Homopropargylumlagerung für die Synthese von Cyclobutanonen eine große Anwendungsbreite.

Im folgenden berichten wir über erste Ergebnisse, cyclische Homopropargylverbindungen zu kondensierten Cyclobutanonen der Struktur 6 umzulagern.

Durch Umsetzung der entsprechenden Cycloalkenoxide mit Ethinyl- oder Propinyl-lithium in Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden in guten Ausbeuten zunächst die trans-Homopropargylalkohole 7a, 7b und 7c gewonnen<sup>6)</sup>. Diese wurden anschließend durch Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenechlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat in die Triflate 8a, 8b und 8c überführt. Aus 7a konnte entsprechend mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid in Petrolether das Nonafluorbutansulfonat (Nonafat) 9 erhalten werden. Die Tosylate 10b und 10c waren aus den Alkoholen 7b und 7c nach Standardmethoden zugänglich<sup>7)</sup>. Die Triflate 8a, 8b und 8c, das Nonafat 9 und die Tosylate 10b und 10c wurden in Lösungsmitteln verschiedener Nucleophilie und Ionisierungsstärke solvolysiert. Tabelle 1 zeigt die zur Solvolyse verwendeten Lösungsmittel, die Reaktionsbedingungen und alle Solvolyseprodukte.

Bei den Solvolysen der cyclischen Homopropargylderivate 8a, 8b, 8c, 9, 10b und 10c entstehen, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, in wechselnden Mengen die entsprechenden kondensierten Cyclobutanone 6. Außer bei 8c und 10c wurden stets zwei stereoisomere Cyclobutanone gefunden. Die Bildung der kondensierten Cyclobutanone 6 ist dabei von der Nucleophilie und Ionisierungsstärke des Lösungsmittels, von der Natur der Abgangsgruppe sowie vom Substituenten R in der Homopropargylverbindung abhängig, eine Beobachtung, die dem Verhalten acyclischer Homopropargylderivate 1 entspricht<sup>5)</sup>. Neben der Homopropargylumlagerung tritt in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel Substitution ohne Umlagerung zu 7 bzw. 12 und Eliminierung zum En-in 11 ein. Das En-on 13 entsteht als Sekundärprodukt durch Addition von Trifluoressigsäure an das En-in 11.

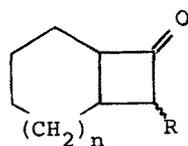
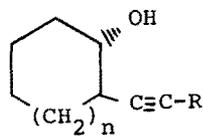
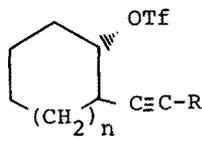
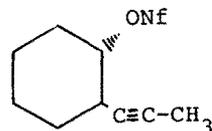
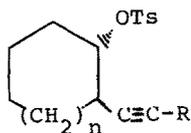
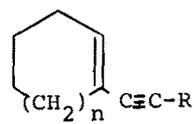
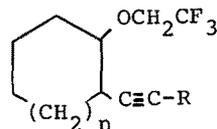
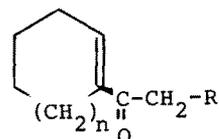
678910111213a n=1, R=CH<sub>3</sub>OTf = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>b n=2, R=CH<sub>3</sub>ONF = OSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>c n=2, R=H

Tabelle 1: Solvolysen der Triflate 8, des Nonaflates 9 und der Tosylate 10 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Ester	Lösungs- mittel	Temp. (°C)	Puffer	Reaktions- dauer	Reaktionsprodukte in %				
					<u>6</u>	<u>7</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
<u>8a</u>	97proz.	23 <sup>x</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2h	6	-	8	60	-
<u>8b</u>	Trifluor- ethanol	50	Pyridin	5d	13	3	18	-	-
<u>8c</u>	(TFE)	50	Pyridin	5d	1	1	60	-	-
<u>9</u>		23 <sup>x</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2h	45	7	12	28	-
<u>10b</u>		50	Pyridin	5d	8	8	19	-	-
<u>10c</u>		50	Pyridin	5d	1	1	48	-	2
<u>8a</u>	80proz.	23 <sup>x</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2h	7	43	22	23	-
<u>10b</u>	TFE	50	Pyridin	5d	52	40	1	-	-
<u>10c</u>		50	Pyridin	5d	4	22	45	-	1
<u>8a</u>	absol.	23 <sup>x</sup>	CF <sub>3</sub> COONa	2h	8	88 <sup>xx</sup>	-	-	-
<u>8b</u>	Trifluor-	50	CF <sub>3</sub> COONa	5d	54	-	-	-	41
<u>8c</u>	essig-	50	CF <sub>3</sub> COONa	5d	19	1 <sup>xx</sup>	-	-	1
<u>9</u>	säure	23 <sup>x</sup>	CF <sub>3</sub> COONa	2h	12	44 <sup>xx</sup>	20	-	-
<u>10b</u>		50	CF <sub>3</sub> COONa	5d	41	3 <sup>xx</sup>	-	-	48
<u>10c</u>		50	CF <sub>3</sub> COONa	5d	29	2 <sup>xx</sup>	-	-	24

<sup>x</sup> Reaktionsbeginn bei -20°C<sup>xx</sup>nach Verseifen des entsprechenden Trifluoracetates.

Die bei den Solvolysen entstandenen Reaktionsprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt und durch Kapillar-Gaschromatographie mit Hilfe authentischer Proben sowie durch ihre IR- und NMR-Spektren identifiziert. 6a,b : IR (Film):  $\nu_{C=O} = 1770 \text{ cm}^{-1}$ ; 6c : IR (Film):  $\nu_{C=O} = 1775 \text{ cm}^{-1}$ . Die Stereochemie der kondensierten Cyclobutanone 6 wurde nicht bestimmt. Da in allen Fällen zwei Isomere von 6 entstehen, deutet dies auf eine cis-Verknüpfung der Ringe und eine cis- bzw. trans-Stellung der Methylgruppe in Bezug auf den Sechs- bzw. Siebenring.

Die Bildung der Cyclobutanone 6 zeigt, daß auch cyclische Homopropargyllderivate unter Homopropargylumlagerung solvolysieren können. Da bei den hier verwendeten cyclischen Homopropargylverbindungen sekundäre Carbeniumionen entstehen, ist trotz Verwendung der Superabgangsgruppen Triflat und Nonaflat die Cyclisierungstendenz geringer als bei primären acyclischen Homopropargylderivaten 1, bei denen eine quantitative Umlagerung in das entsprechende Cyclobutanon eintreten kann. Immerhin werden bei der Solvolyse von 9 in 97proz. Trifluorethanol bis zu 45% der cis/trans-isomeren Cyclobutanone 6a gefunden.

Eine Cyclisierung zum Bicyclo[5.2.0.]nonan-8-on (6c) trat auch bei der Solvolyse des trans-2-Ethynylcycloheptyltosylates (10c) ein, obwohl die Tendenz der Ethynylgruppe, sich an einer Carbeniumionenreaktion zu beteiligen, geringer ist als die einer Propinylgruppe. Das bicyclische Keton 6c wurde sowohl aus dem Tosylat 10c als auch aus dem Triflat 8c erhalten.

Versuche sind im Gange, die Umlagerungsreaktion von cyclischen Homopropargylderivaten unter Bildung von kondensierten Cyclobutanonen zu einer präparativen Methode auszubauen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

#### Literatur:

- 1) M. Hanack, S. Bocher, J. Herterich, K. Hummel und V. Vött, Liebigs Ann. Chem. 733, 5 (1970); M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. 17, 333 (1978).
- 2) H. Stutz und M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1974, 2457; C. J. Collins, B. Benjamin, H. Stutz und M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc., 99, 1669 (1977).
- 3) W. Schobert, H. Stutz und M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- 4) M. Hanack, T. Dehesch, K. Hummel, A. Nierth, Org. Synth. 54, 84 (1974).
- 5) M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976).
- 6) M. Hanack, E. Kunzmann und W. Schumacher, Synthesis 1978, 26.
- 7) M. Fieser und C. F. Fieser, Reagents for Org. Synth. Vol. 1, S. 1180.

(Received in Germany 3 November 1978)