

MODIFIZIERTE WICHTERLE-REAKTION.

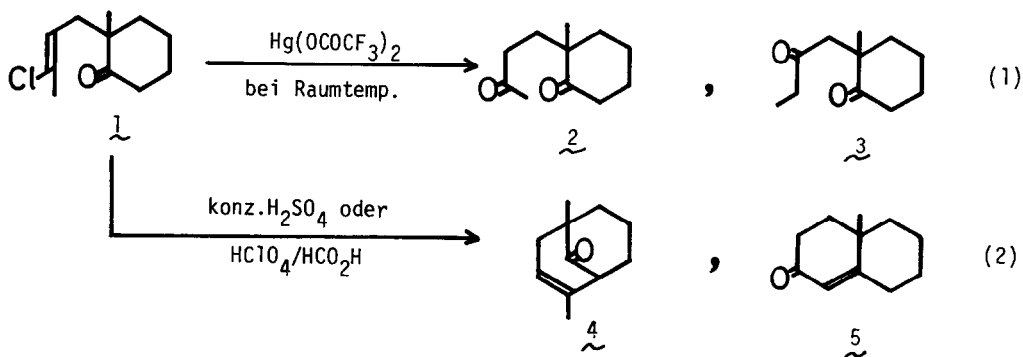
EINE NEUE METHODE ZUR HYDROLYSE VON VINYLCHLORIDEN ZU KETONEN

Hidetoshi YOSHIOKA, Kazuhiko TAKASAKI, Makoto KOBAYASHI,
 und Takeshi MATSUMOTO*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,
 Sapporo, 060 Japan

Die Umsetzung von α -(3-Chlor-2-butenyl)- und α -(2-Chlorallyl)-ketonen mit Quecksilber-trifluoracetat liefert bei Raumtemp. in Nitromethan, Dichlormethan oder Benzol in guten Ausbeuten die entsprechenden 1,5-bzw. 1,4-Diketone. In Methanol werden aus α -(Chlorbutenyl)cycloalkanonen die α -(2-Oxobutyl)cycloalkanone gebildet.

Früher haben wir berichtet, dass 2-(3-Chlor-2-butenyl)cyclohexanon 1 in Ameisensäure mit Perchlorsäure unter Rückfluss ausschliesslich in Methyloctalon 5 umgewandelt wurde, während ein verbrücktes Olefin 4 als Hauptprodukt bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure entstand.¹⁾ Wir möchten hier beschreiben, dass α -(3-Chlor-2-butenyl)- und α -(2-Chlorallyl)ketone bei Raumtemp. in neutralen organischen Lösungsmitteln mit Quecksilber-trifluoracetat zu den entsprechenden Methylketonen reagieren, und dass sich einige α -(Chlorbutenyl)cycloalkanone in Methanol in Ethylketone überführen lassen (Gleichung 1,2).



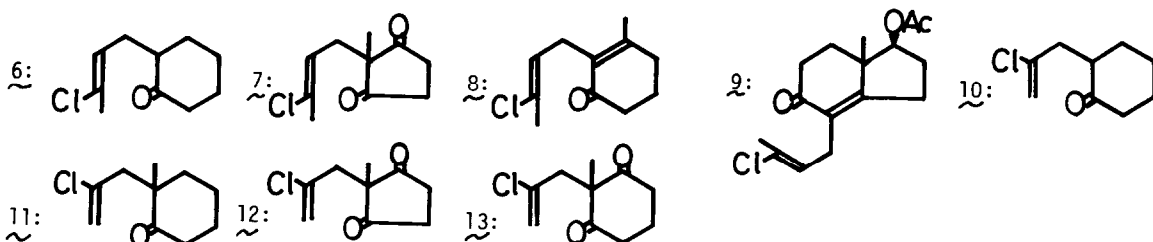
Setzt man 1 in Nitromethan mit 1.5 Äq. Quecksilber-trifluoracetat bei Raumtemp. um, so bildet sich ein mercuriertes Zwischenprodukt, das durch Zugabe von verd. Salszäure zu 2 demercuriert wird. Das reine Produkt 2 wird in 97proz. Ausbeute erhalten. Analog werden auch andere α -(Chlorbutenyl)- und

Tabelle 1. Hydrolyse von α -(3-Chlor-2-butenyl)- und α -(2-Chlorallyl)ketonen zu den entsprechenden 1,5- bzw. 1,4-Diketonen

Substrat	Medium	zugewetztes Hg(II)-Salz(Äq.)	Zeit(min)	Ausb.(%)
6	A	1,5	15	94
	B	1	15	88
7	A	1,5	40(h)	86
	B	2	18(h)	72
8	A	1,5	15	95
	B	1	15	87
9	A	1,5	30	91
	B	1	30	91
10	A	1,5	10	85
	B	1	10	78
11	A	1,5	80	77
	B	1	20	80
12	A	1,5	95	80
	B	2	60	84
13	A	1,5	180	80
	B	2	10	79

A: $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$

B: $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{HCO}_2\text{H}$



α -(Chlorallyl)ketone leicht in die Diketone umgewandelt in Nitromethan (Methode A). Die gleichen Diketone kann man auch nach der Vorschrift von Julia et al. gewinnen (Methode B).^{2,3)} Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.⁴⁾

Tabelle 2 zeigt den Lösungsmittelleffekt der Reaktion von 1 mit Quecksilbertrifluoracetat. Von Interesse ist, dass die Hydrolyse mit Quecksilbertrifluoracetat in verschiedenen Lösungsmitteln gelingt. Hingegen kann die Umsetzung von 1 mit Quecksilberacetat nur in Ameisensäure durchgeführt werden. In ätherischen Lösungsmitteln wie THF, DME sowie Dioxan reagierte 1 bei Raumtemp. nicht und lieferte bei höher Temp. ein kompliziertes Gemisch. Obwohl kein Unterschied zwischen den Methoden A und B hinsichtlich der Ausbeuten in Tabelle 1 zu erkennen ist, besitzt die Methode A den Vorteil, dass die Reaktion in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Benzol unter neutralen Bedingungen stattfindet.

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich das Produkt-Verhältnis in

Tabelle 2. Lösungsmittelleffekt bei der Hydrolyse von 1

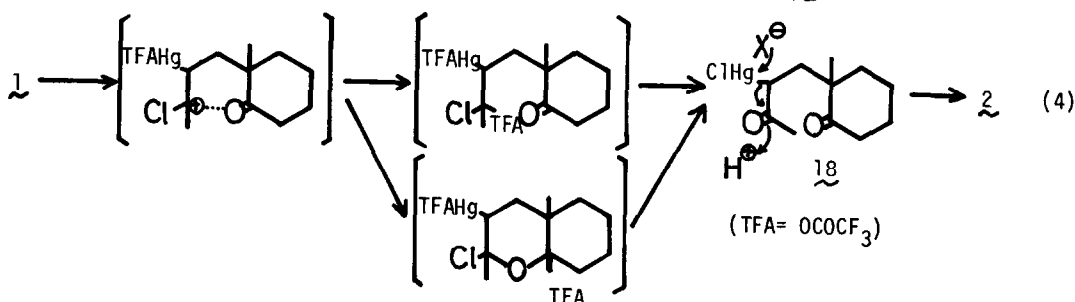
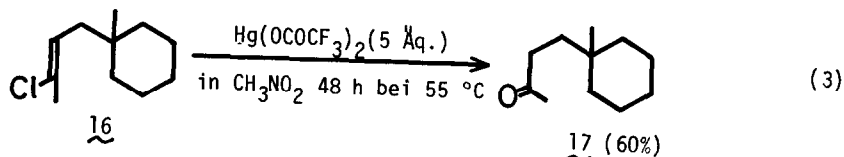
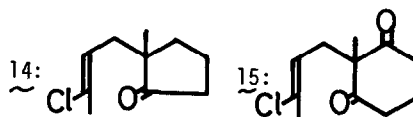
Lösungsmittel	zugewetztes Hg(II)-Salz(Äq.)	Zeit(min)	Produkt	
			2(%)	3(%)
CH ₂ Cl ₂	1,5	15	97	0
C ₆ H ₆	2	60	87	0
AcOH	3	60	90	0
CH ₃ CN	2	120	89	2
MeOH	5	120	6	83

Tabelle 3. Bildung von Ethylketonen

Substrat	Medium	Zeit	Methylketon(%)	Ethylketon(%)
<u>6</u>	C	30 min	30	50
<u>7</u>	C	18 h	44	48
<u>14</u>	C	18 h	75	0
<u>15</u>	A	15 min	100 ^{*)}	0
	C	18 h	0	87

A: Hg(OCOFC₃)₂(2 Äq.)/CH₃NO₂C: Hg(OCOFC₃)₂(5 Äq.)/MeOH

*) Rohprodukt



Methanol dramatisch änderte, wobei ein Ethylketon 3 als Hauptprodukt entstand. Eine solche Reaktion ist bisher nicht bekannt. Weitere Beispiele sind in Tabelle 3 aufgeführt.⁴⁾ Die Hydrolyse von 14 und α -(Chlorbutenyl)- α,β -enonen wie 8 in Methanol ergab nur die entsprechenden Methylketone.

Um das Monoketon 17 zu erhalten, musste 16 mit überschüssigem Quecksilbertrifluoracetat versetzt und 48 h bei 55 °C erhitzt werden (Gleichung 3). Dies deutet darauf hin, dass eine Beschleunigung der Hydrolyse von 1 zu 2 durch einen Nachbargruppeneffekt der Carbonylgruppe eintritt. Aufgrund der oben erwähnten

Befunde könnte der Reaktionsweg der Umwandlung von 1 in 2 mit Quecksilbertrifluoracetat nach Gleichung 4 verlaufen. In der Tat konnte ein Zwischenprodukt 18 isoliert werden,⁵⁾ dessen Konstitution PMR- sowie CMR-spektroskopisch bestätigt wurde [PMR(CDCl₃): 1.20(3H, s), 2.23(3H, s), 3.40(1H, t, J=6 Hz) ppm; CMR(CDCl₃): 57(d), 217, 219 ppm]. Der Mechanismus der Ethylketonbildung ist noch nicht geklärt.

Literatur und Anmerkungen

- 1) M. Kobayashi und T. Matsumoto, Chem. Lett., 1973, 957; idem., Bull. Chem. Soc. Jpn., im Druck und dort zitierte Literatur.
- 2) M. Julia und C. Blasioli, Bull. Soc. Chim. Fr., 1976, 1941.
- 3) S. F. Martin und T. Chou., Tetrahedron Lett., 1978, 1943.
- 4) Alle neue Verbindungen lieferten passende Elementaranalysen und spektroskopische Daten. Die Konstitution der bekannten Substanzen wurde durch den Vergleich spektroskopischer Daten ermittelt. (Siehe Lit. 1).
- 5) Somit ist es möglich, die reduktive Aufarbeitung durch Zusatz einer äquivalenten Menge NaBH₄ durchzuführen und die geeigneten Bedingungen zur Hydrolyse des Vinylhalogenidteils auszuwählen. Tatsächlich konnten wir durch reduktive Aufarbeitung das 1,5-Diketon 2 erhalten.

(Received in Germany 7 May 1979)