Tetrahedron Letters,Vol.24,No.6,pp 577-580,1983 0040-4039/83/060577-04$03.00/0
Printed in Great Britain ©1983 Pergamon Press Ltd.

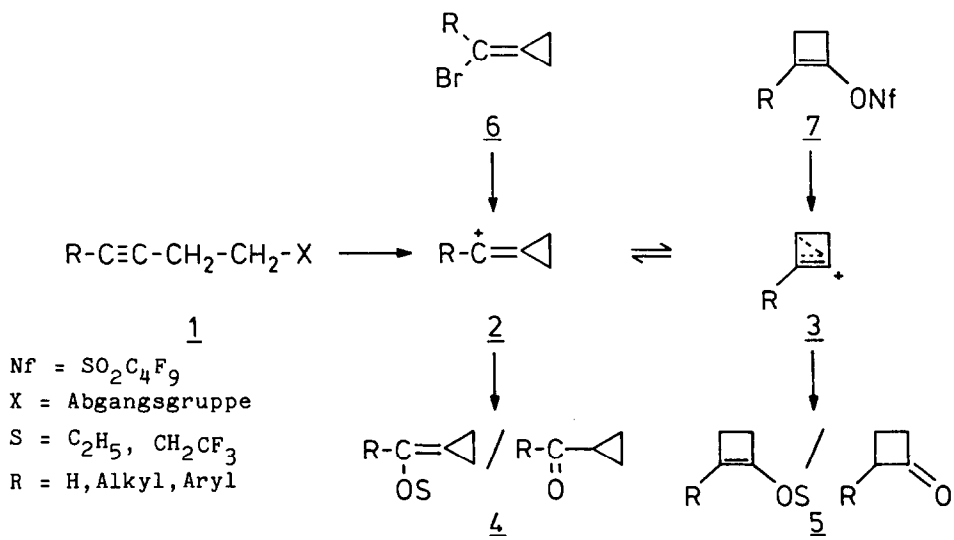
# Stereochemie der Homopropargylumlagerung: Solvolyse von 1,2-Dimethyl-3-pentinyltriflat

Gerhard Auchter, Erich Kunzmann und Michael Hanack*

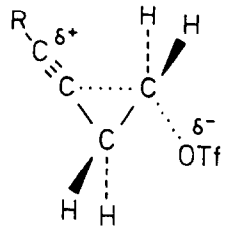
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Lehrstuhl für Organische Chemie II, 7400 Tübingen, Germany

Abstract: Erythro-1,2-dimethyl-3-pentinyl triflate (9) solvolyses in 97% 2,2,2-trifluoroethanol with formation of the 2,3,4-trimethylcyclobutanones 14a and 14b, but without formation of 14c, showing that a $S_N2$-like transition state is involved even in the cyclization of secondary homopropargyl compounds.

Die Solvolyse von Homopropargylderivaten 1 in geeigneten Lösungsmitteln verläuft unter Beteiligung der Dreifachbindung ($k_\Delta$ -Prozeß) und führt zu den Cyclopropylidenmethyl- (2) und Cyclobutenylkationen (3), aus denen durch Solvensaddition die Folgeprodukte 4 und 5 entstehen[1]. Die Vinylkationen 2 und 3 treten auch als Zwischenstufen bei der Solvolyse der Cyclopropylidenmethylbromide 6 und der Cyclobutenylnonaflate 7 auf [2]. 2 und 3 sind nichtklassische Kationen, deren vergleichsweise hohe Stabilität experimentell[1-3] und theoretisch[4] belegt ist.



Zur näheren Untersuchung der Dreifachbindungsbeteiligung wurden $^{14}C$- und Deuterium-Isotopeneffekte bei der Solvolyse von 1-Pentinyltriflat (8, R = $CH_3$) gemessen[5]. Danach verläuft die Bildung der Kationen 2 und 3 bei dieser primären Homopropargylverbindung über einen $S_N2$-artigen nichtlinearen Übergangszustand 8.



8

Einen weiteren Beweis für einen $S_N2$-artigen Übergangszustand der Cyclisierungsreaktion unter Beteiligung der Dreifachbindung liefert der stereospezifische Verlauf der Solvolyse von 1,2-Dimethyl-3-pentinyltriflat (9).

Das erythro-Enantiomerenpaar von 9 wurde auf dem in Schema 1 gezeigten Weg aus trans-2,3-Dimethyloxiran (10) synthetisiert und in 97proz. 2,2,2-Trifluorethanol solvolysiert[6]. Dabei erhält man in einer Ausbeute von 36% ein Gemisch von 2,trans-3,cis-4-Trimethylcyclobutanon (14a) und 2,cis-3,trans-4-Trimethylcyclobutanon (14b) im Verhältnis 3:2.
Die Konfigurationszuordnung von 14a und 14b erfolgte durch Vergleich der $^1H$-NMR-Spektren mit denen zweier unabhängig synthetisierter 2,3,4-Trimethylcyclobutanone: die Cycloaddition von Z-2-Buten mit Chlormethylketen, das gemäß Schema 2 aus 2-Chlorpropionylchlorid erzeugt wird, liefert nach Dehalogenierung mit Zink/Essigsäure ein Gemisch von 2,cis-3,trans-4-Trimethylcyclobutanon (14b) und 2,cis-3,cis-4-Trimethylcyclobutanon (14c).
Alle stereoisomeren Cyclobutanone wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert.

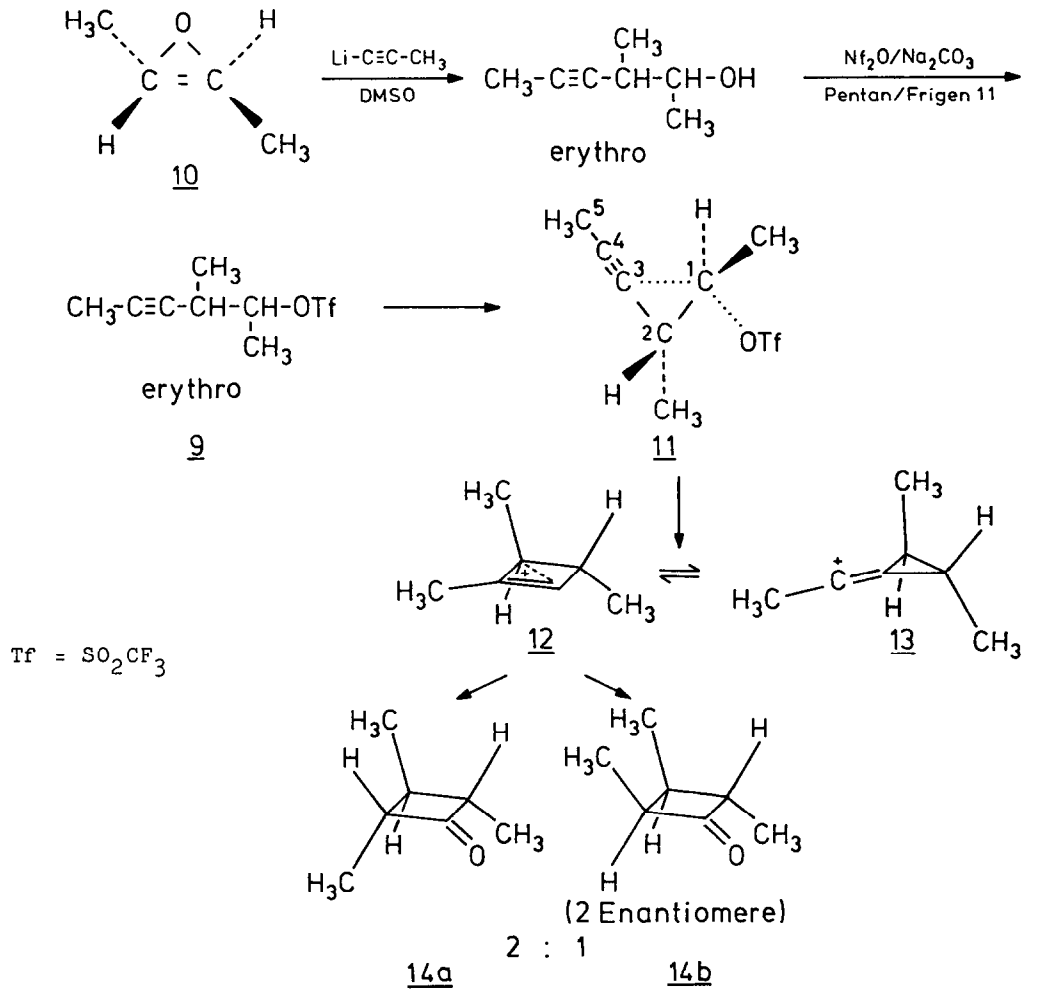
$^1H$-NMR-Spektren:

14a (Produkt aus der Solvolyse; 60 MHz, $CCl_4$/TMS): δ = 1.1 (d;3H,$CH_3$ an C-3), 1.4 (d;6H,$CH_3$ an C-2 und C-4), 1.5 (m;1H,3-H), 2.7 (m;2H,2-H und 4-H).

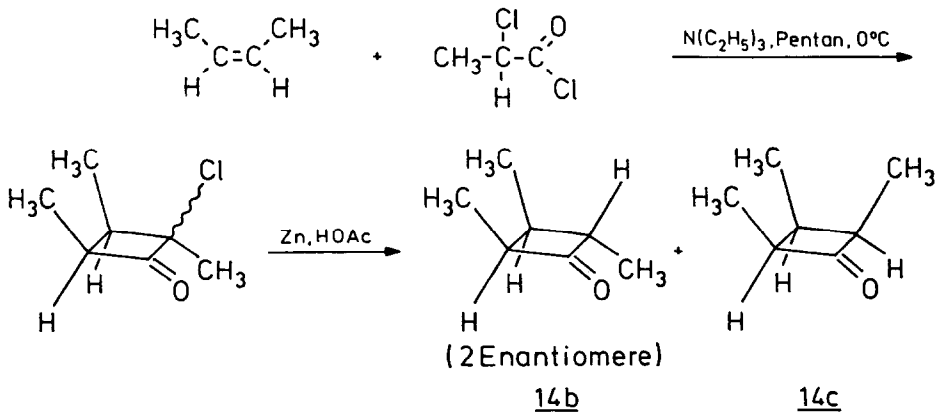
14b (aus Solvolyse und Vergleichssynthese; 90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.0-1.25 (3d;9H,Methylgruppen), 2.1 (mc;1H,Vierring-H), 2.75 (mc;1H,Vierring-H), 3.29 (m;1H,Vierring-H).

14c (aus Vergleichssynthese; 90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.86 (d;3H,$CH_3$ an C-3), 1.95 (d;6H,$CH_3$ an C-2 und C-4), 2.35-2.85 (m;1H,3-H), 3.15-3.6 (m;2H,2-H und 4-H).

**SCHEMA 1**




**SCHEMA 2**



Die Stereospezifität der Homopropargylumlagerung, wobei gemäß Schema 1 aus 9 nur die Ketone 14a und 14b entstehen, nicht aber 14c, deutet unmittelbar auf einen $S_N2$-artigen Verlauf:

Ausgehend vom erythro-Triflat 9 stehen die Methylgruppen an C-1 und C-2 im Übergangszustand 11 in trans-Stellung, die auch im sich ausbildenden Gleichgewicht der Kationen 12 und 13 erhalten bleiben muß. Durch Addition von Wasser an 12 entstehen über das gemeinsame Enol 2,trans-3,cis-4-Trimethylcyclobutanon (14a) und 2,cis-3,trans-4-Trimethylcyclobutanon (14b).
Bei einem Verlauf nach $S_N1$, d.h. Bildung eines freien Carbeniumions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion und darauf folgendem Angriff der Dreifachbindung, wäre Rotation um die Bindung C-1 - C-2 möglich, was auch zur Bildung von 2,cis-3,cis-4-Trimethylcyclobutanon (14c) führen müßte.

Die ausschließliche Bildung von 14a und 14b ist in Übereinstimmung mit den aus der Untersuchung von Isotopeneffekten gewonnenen Ergebnissen[5)] und dehnt diese auf sekundäre Homopropargylderivate aus: Die Bildung eines sekundären Carbeniumions ist zwar leichter möglich als die eines primären, wie im Fall des Triflates 8. Dennoch verläuft die Beteiligungsreaktion auch bei 9 über einen $S_N2$-artigen Übergangszustand.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

## Literatur

1) P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L.R. Subramanian, "Vinyl Cations", Academic Press, New York 1979. - M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978).

2) M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W.E. Heyd und R. Kopp, J. Am. Chem. Soc. 96, 6686 (1974). - M. Hanack, E.J. Carnahan, A. Krowczynski, W. Schoberth, L.R. Subramanian und K. Subramanian, J. Am. Chem. Soc. 101, 100 (1979). - G. Auchter und M. Hanack, Chem. Ber. 115, 3402 (1982).

3) W. Franke, H. Schwarz und D. Stahl, J. Org. Chem. 45, 3493 (1980).

4) H. Fischer, K. Hummel und M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1969, 2169. - Y. Apeloig, J.B. Collins, D. Cremer, T. Bally, E. Haselbach, J.A. Pople, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer, J. Org. Chem. 45, 3496 (1980).

5) M. Hanack, C.J. Collins, H. Stutz und B.M. Benjamin, J. Am. Chem. Soc. 103, 2356 (1981).

6) M. Hanack, W. Schumacher und E. Kunzmann, Chem. Ber. 115, 1467 (1982).

(Received in Germany 12 November 1982)