

PHOSPHOR- UND SCHWEFELSUBSTITUIERTE ALLENE - IV.

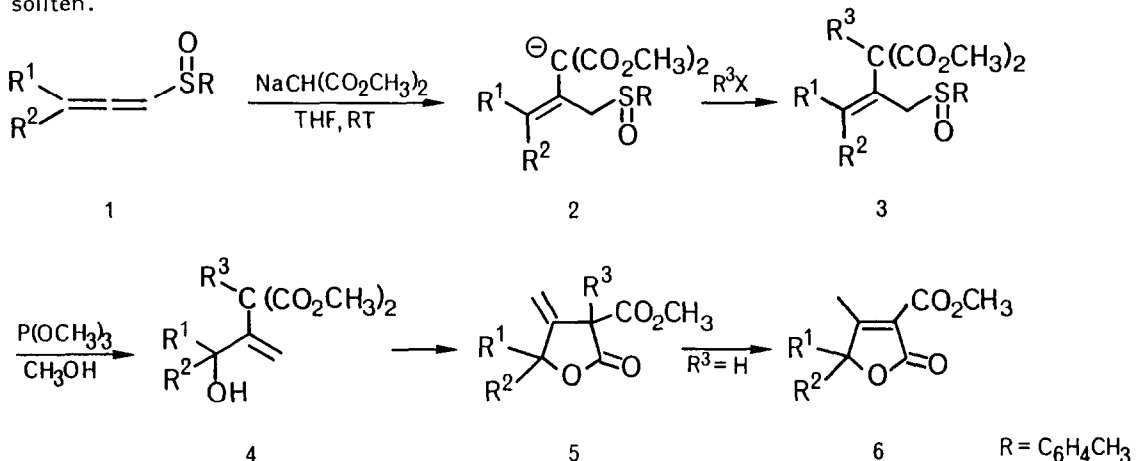
EINE EINFACHE SYNTHESE VON 2[5H]FURANONEN UND β -METHYLEN- γ -BUTYROLACTONEN
 DURCH ADDITION VON MALONSÄUREESTER AN ALLENSULFOXIDE

Hans-Josef Altenbach* und Hartwig Soicke

Institut für Organische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Abstract: Sodium malonates add readily to allenic sulfoxides; the adducts - after being protonated or alkylated - can be induced to undergo an allylic rearrangement, which is followed by cyclization, to give unsaturated γ -butyrolactones.

Allensulfoxide 1, die durch Umlagerung der Sulfensäureester von 3-Alkin-1-olen leicht zugänglich sind ¹, haben sich schon in verschiedener Hinsicht als wertvolle Zwischenprodukte in der organischen Synthese erwiesen ^{1c,2}. Dabei ist vor allem ihre ausgeprägte Michael-Akzeptorreaktivität ausgenutzt worden. Wir haben jetzt die Umsetzung von Allensulfoxiden mit Malonesteranionen untersucht in der Hoffnung, daß sich die Additionsprodukte mit Allylsulfoxidstruktur in Allylalkohole umwandeln lassen ³, die zu γ -Butyrolactonen cyclisieren sollten.



Wie erwartet reagiert Natriumdihethylmalonat in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit verschiedenen Allensulfoxiden. Die Addukte 2 ergeben bei Protonierung bzw. Alkylierung mit Methyljodid die Produkte 3a, 3b bzw. 3c, 3d. Die beabsichtigte Allylumlagerung der Allylsulfoxide 3 läßt sich mit Trimethylphosphit in Methanol bewerkstelligen ³ und liefert nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur oder unter leichter Erwärmung einheitliche Reaktionsprodukte, bei denen es sich um die über die Allylalkohole 4 entstandenen β -Methylen- γ -butyrolactone 5c, 5d bzw. 2[5H]-Furanone 6a, 6b handelt. Die Reaktionsfolge verläuft in guten Ausbeuten (siehe Tab. 1) und dürfte eine nützliche Ergänzung zu den bestehenden Methoden für die Synthese der ungesättigten Lacton-Systeme vom Typ 5 ^{4,5} bzw. 6 ⁶ sein.

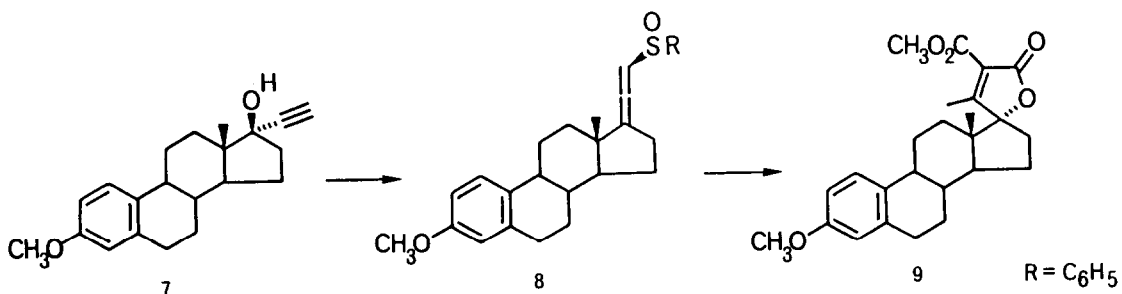
Bezüglich Regioselektivität, Anwendungsbreite und Ausbeute scheint das vorgestellte Verfahren vor allem für den Aufbau der β -Methylenlacton-Systeme 5 der direkten Anlagerung von Methylmalonsäureestern an 3-Alkin-1-ole ⁴ trotz der zusätzlichen Schritte eindeutig überlegen.

Tabelle 1. Malonat-Addukte 3 an Allensulfoxide und davon abgeleitete β -Methylen- γ -butyrolactone 5 bzw. 2[5H]-Furanone 6.

	R ¹	R ²	R ³	Ausb.[%]	Fp.[°C]	Ausb.[%]	Fp.[°C]
a	CH ₃	CH ₃	H	<u>3a</u> 77	106	<u>6a</u> 90	68
b	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂		H	<u>3b</u> 75	108	<u>6b</u> 87	105
c	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂		CH ₃	<u>3c</u> 40	Öl	<u>5c</u> 90	93
d	H	CH ₃	CH ₃	<u>3d</u> 77	85	<u>5d</u> * 88	28

*(Diastereomerengemisch)

Im Hinblick auf die Darstellung von 2[5H]Furanon-Systemen 6 bietet sich der Weg über Allensulfoxide immer dann an, wenn die benötigten Alkinole leicht zugängliche Ausgangsmaterialien sind. Als interessantes Anwendungsbeispiel sei die Überführung von Mestranol 7 in das Spirolacton 9 ⁷ erwähnt. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß das aus 7 unter den üblichen Bedingungen (CH₂Cl₂, NEt₃, -78°C → RT) mit Phenylsulfonylchlorid quantitativ sich bildende Allensulfoxid 8, das hervorgerufen durch die Chiralität an Schwefel als ein Gemisch von zwei Diastereomeren (im Verhältnis 59:41) anfällt, bei Umsetzung mit Natriummalonat (THF, 12 h, RT), Protonierung und anschließender Allylumlagerung (MeOH, P(OMe)₃, kat. NaOMe, 6 h, Rückfl.) zu einem einheitlichen Lacton 9 ⁷ führt, bei dem an C-17 eine Konfigurationsumkehr stattgefunden hat. Rationalisieren läßt sich der Befund damit, daß die Allylumlagerung der Malonat-Addukte ausschließlich auf der α -Seite des Steroid-Gerüsts verläuft ⁸.



Literatur

1. a) S. Braverman, J. Stabinsky, J. Israel Chem. 5, 125 (1967); b) G. Smith, C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc. C 1971, 1530; c) L. Horner, V. Binder, Liebigs Ann. Chem. 757, 33 (1972).
2. H.F. Schuster, G.M. Coppola: "Alkenes in Organic Synthesis", Wiley Interscience Publ., New York 1984.
3. D.A. Evans, G.C. Andrews, Acc. Chem. Res. 7, 147 (1974).
4. M.T. Bertrand, G. Courtois, L. Miginiac, Tetrahedron Lett. 1974, 1945; 1975, 3147.
5. A.A. Avetisyan, R.G. Nazaryan, M.T. Dangyan, Arm. Khim. Zh. 36, 382 (1983).
Bezüglich allgemeiner Synthesen von β -Methylen- γ -butyrolactonen: P. Binger, H.J. Weintz, Chem. Ber. 117, 654 (1984); O. Moriya, M. Okawara, Y. Ueno, Chem. Lett. 1984, 1437; A.E. Greene, F. Coelho, J.-P. Deprès, T.J. Brockson, J. Org. Chem. 50, 1973 (1985) und dort zitierte Literatur.
6. Übersichten: Y.S. Rao, Chem. Rev. 76, 625 (1976); A.A. Avetisyan, M.T. Dangyan, Russ. Chem. Rev. 46, 1250 (1977).
7. 9: Fp. = 200°C (Ether/Pentan); $[\alpha]_D^{20} = -94.8^\circ$ (c 0.48, CHCl₃); Ausb. 78 % (bez. auf 8).
8. V. Van Rheenen, K.P. Shephard, J. Org. Chem. 44, 1582 (1979).

(Received in Germany 12 December 1985)