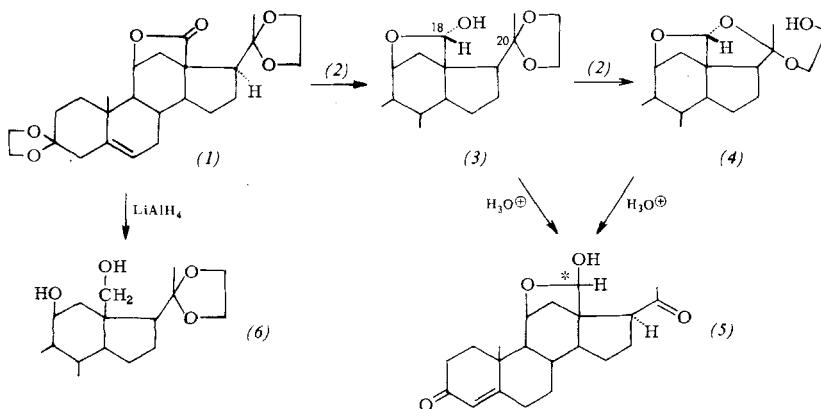


Eine neuartige intramolekulare Verdrängungsreaktion

J. Schmidlin und A. Wettstein, Basel (Schweiz)

Bei der Einwirkung von einem Viertel Moläquivalent Lithiummalat in Tetrahydrofuran auf das sterisch stark gehinderte Lacton (1) erhält man neben unverändertem (1) fast ausschließlich das Diol (6) [1]. Dagegen lässt sich (1) in Toluol z. B. mit Disobutyl-aluminiumhydrid (2) oder Triisobutyl-aluminium [2], bei -20°C vollkommen selektiv zum Cyclohemiacetal (3) reduzieren, womit dieser bisher schwer realisierbare Schritt bequem durchführbar wird.



Die Reduktion der Lactoncarbonylgruppe in (1) mit (2) erfolgt stereospezifisch. Dies zeigt die schon bei Raumtemperatur in der Reaktionslösung ablaufende, sekundäre Umwandlung von (3) in das Hydroxyäthylketal (4), welche am Modell nur beim Vorliegen einer (18S)-Konfiguration in (3) möglich ist. Wie erwartet, lässt sich sowohl (3) als auch (4) durch saure Hydrolyse glatt zum Cyclohemiacetal-diketon (5) mit noch unbekannter Konfiguration am C-Atom 18 entketalisieren. Wesentlich für das Eintreten der aprotisch verlaufenden intramolekularen Verdrängungsreaktion (3) \rightarrow (4) ist, abgesehen von der unmittelbaren Nachbarschaft von Hydroxylsauerstoff und C-Atom 20, die Anwesenheit einer Lewissäure, im obigen Falle des Disobutyl-aluminium-Kations, welches mit einem der Ketalsauerstoffatome zusätzlich einen Komplex bilden kann. Die Konstitution der isomeren Verbindungen (3) und (4) ergibt sich eindeutig aus ihren Protonenresonanz-Spektren im Vergleich mit denen der O-Acetyl-Derivate.

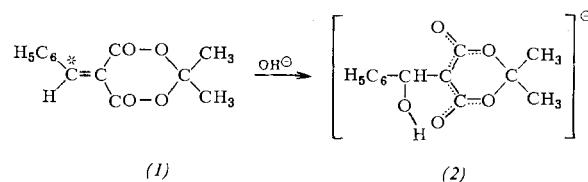
Über eine neuartige Klasse von sauren Verbindungen. Ihre Verwendung zur Synthese von Cyclopropan-Verbindungen

F. Wessely, G. Adametz, A. Eitel und D. Swoboda, Wien (Österreich)

Verbindungen, die man durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit cyclischen Acylalen erhalten kann, z. B. (1), lassen sich in wäßrigem Methanol wie einprotonige Säuren titrieren. Beim Ansäubern der alkalischen Lösung ist (1) praktisch quantitativ regenerierbar. Es enthält keinen aktiven Wasserstoff. Die Formulierung des in der alkalischen

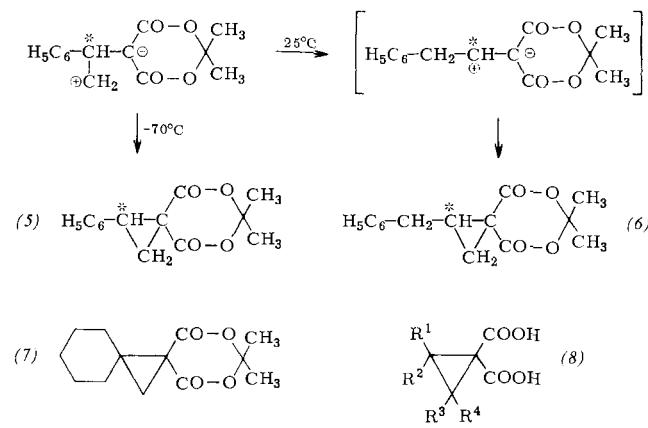
[1] J. Schmidlin u. A. Wettstein, Helv. chim. Acta 42, 2636 (1959).
 [2] K. Ziegler, K. Schneider u. J. Schneider, Angew. Chem. 67, 425 (1955).

Lösung vorliegenden Anions (2) stimmt mit quantenmechanischen Berechnungen von O. E. Polansky überein. Außer (1) wurden analoge Verbindungen mit den verschiedenen Ketonen, z. B. mit Cyclopentanon (3) und mit Cyclohexanon (4), synthetisiert. Alle lassen sich wie einprotonige Säuren titrieren.



Ohne Katalysator reagieren (3) und (4) in ätherischer Lösung stürmisch mit Diazomethan unter Stickstoffentwicklung. Es bilden sich aber keine Pyrazolin-Verbindungen, was auf Grund der Konstitution von (1) als α,β -ungesättigter Ester zu erwarten wäre, sondern bei -70°C und 25°C entstehen aus (1) die Cyclopropan-Verbindungen (5) bzw. (6). Dies wurde durch Synthesen der beiden Stoffe auf anderem Wege

und durch Abbauversuche von (1), das mit ^{14}C markiert war, bewiesen. Diese Versuche ergaben auch, daß sich nach der Addition der ersten Methylengruppe an (1) unter Wanderung des Phenyl-Anions ein neues elektrophiles Zentrum bildet, das neuerlich mit Diazomethan unter Bildung der Cyclopropan-Verbindung reagiert. Ganz analog ist die Bildung von (7) aus (3) zu erklären.



Auch andere Diazoalkane, z. B. Dimethyldiazomethan und Diazoessigester, reagieren mit (1) zu analogen Verbindungen. Da die primären Einwirkungsprodukte der Diazoalkane zu den entsprechenden Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuren verseifbar sind, sind mit der beschriebenen Reaktionsfolge von den cyclischen Acylalen aus prinzipiell Verbindungen der allgemeinen Struktur (8) zugänglich, die verständlicherweise noch an anderen Stellen abgewandelt werden können.