

Die Ergebnisse zeigen, daß die elektrophile Addition von Bromwasserstoff an Methylacetylen durch die klassischen Vorstellungen nicht vollständig beschrieben werden kann. Der Schlüssel zum Verständnis der hier und bei der HBr-Addition an Allen [1] beobachteten Cyclodimerisierungen scheint in der Natur des intermediär gebildeten Vinylcarboniumions (6) zu liegen [7].

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 808]

[1] Zweite Mitteilung über Cyclobutanverbindungen. — Erste Mitteilung: K. Griesbaum, J. Amer. chem. Soc. 86, 2301 (1964).

[2] M. S. Kharasch, J. G. McNab u. M. C. McNab, J. Amer. chem. Soc. 57, 2463 (1935).

[3] Gewichtsprozente, durch Kapillar-Gaschromatographie ermittelt. Manche Ansätze führten auch zu erheblichen Mengen der beiden isomeren 1-Brompropene, offenbar durch konkurrierende radikalische Addition. Diese Komplikation konnte mit Inhibitoren vermieden werden.

[4] J. H. Beynon: Mass Spectrometry and Its Application to Organic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 299.

[5] Der Mittelpunkt dieses Quartetts trifft mit dem Methylen-Singlett der trans-Verbindung (3) zusammen. Das spricht gegen die Struktur eines 1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutans für (4). Da die Methylengruppen in den 1,2-Dibromiden nur jeweils einem Bromatom benachbart sind, würde man ihre Signale bei höheren τ -Werten erwarten.

[6] R. A. Brown u. E. R. Quiram, Appl. Spectroscopy 17, 33 (1963).

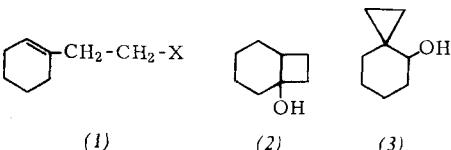
[7] Erst kürzlich wurde darauf hingewiesen, daß über die Natur und die Chemie von Vinylcarboniumionen nur sehr vage Vorstellungen herrschen; siehe P. E. Peterson u. J. E. Duddey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2865 (1963).

Darstellung von kondensierten Cyclobutan-Verbindungen und Cyclopropan-Spiroverbindungen durch Homoallylumlagerung

Von Doz. Dr. M. Hanack und Dipl.-Chem. H.-J. Schneider

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Die leicht zugänglichen Cyclohexenyläthylide (1), $X = \text{NH}_2, \text{OH}$, eröffnen einen einfachen Weg zur Gewinnung des bisher nur schwer zugänglichen Bicyclo[4.2.0]octan-1-ols (2) [1] und des bisher noch unbekannten Spiro[2.5]octan-4-ols (3).

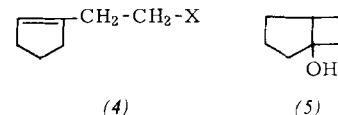


Das aus (1), $X = \text{NH}_2$ oder $\text{p-O}_3\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, durch Desaminierung bzw. Hydrolyse entstehende primäre Homoallylkation lagert sich zum stabileren sekundären Cyclopropylmethyl- und tertiären Cyclobutylkation um [2].

Cyclohexenyläthylamin (1), $X = \text{NH}_2$ [3] (aus Cyclohexenylacetonitril durch Reduktion mit LiAlH_4 , Ausbeute 77 %) wurde unter N_2 5 Std. mit wässriger HClO_4 bei $\text{pH} = 4$ umgesetzt. Erhalten wurde ein Alkoholgemisch, bestehend aus 81 % (2), 12 % (1), $X = \text{OH}$, 3 % (3) und 4 % einer nicht-identifizierten Verbindung. Durch fraktionierte Destillation konnte reines Bicyclo[4.2.0]octan-1-ol (2) in einer Ausbeute von 30 % erhalten werden. Die Schmelzpunkte des Alkoholes und seines Phenylurethans stimmten mit den beschriebenen [1] überein. IR- und NMR-Spektrum sprechen für die angegebene Struktur. (2) entsteht überwiegend durch Umlagerung aus dem sich zunächst bildenden instabileren Spiroalkohol (3). Wurde bei der Desaminierung unter potentiometrischer Kontrolle bei $\text{pH} = 6$ und 20°C gearbeitet, so entstanden (3) und (2) im Verhältnis 70:30 neben anderen Produkten. Der Spiroalkohol (3) kann durch Toluolsulfonsäure bereits bei $\text{pH} = 5$ in (2) und (1), $X = \text{OH}$, umgelagert werden.

Zur Reindarstellung des Spiroalkohols (3) wurde folgender Weg eingeschlagen: Cyclohexenyläthanol (1), $X = \text{OH}$ [4] (aus Cyclohexenylsägsäure durch Reduktion mit LiAlH_4 , Ausbeute 88 %) wurde in sein Toluolsulfonat überführt und dieses 10 Tage in Aceton/Wasser (20:80) unter Zusatz von CaCO_3 bei 85°C solvolysiert. Das Reaktionsprodukt bestand zu 65 % aus dem Alkohol (3), zu 33 % aus dem Alkohol (2) und zu 2 % aus dem Alkohol (1), $X = \text{OH}$. Durch Destillation über eine Drehbandkolonne wurde (3) in reiner Form gewonnen. $K_p = 88-89^\circ\text{C}/20$ Torr, F_p des p-Nitrobenzoates: $84,5-85,5^\circ\text{C}$, Ausbeute 50 %. IR- und NMR-Spektrum stimmten mit der angegebenen Struktur überein (Singulett bei $\tau = 7,92$, Multipletts bei $\tau = 6,9$; ca. 8,5; 7,6 und 9,9; Flächenverhältnis 1:1:8:2:2).

Cyclopentenyläthylamin (4), $X = \text{NH}_2$ (aus Cyclopentenylacetonitril durch Reduktion mit LiAlH_4 [5], Ausbeute 40 %) ergab bei der Desaminierung in schwach perchlorsaurer Lösung ($\text{pH} = 4$, 4 Std., 50°C) ein Alkohol-Gemisch, das zu 65 % aus Bicyclo[3.2.0]heptan-1-ol (5) und zu 6 % aus Cyclopentenyläthanol (4), $X = \text{OH}$, bestand; drei weitere Komponenten (29 %) wurden nicht identifiziert.



(5) konnte durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden; $F_p = 47-48^\circ\text{C}$; F_p des p-Nitrobenzoates: $117,5-118^\circ\text{C}$. IR- und NMR-Spektrum stimmen mit der Struktur überein (Singulett bei $\tau = 6,09$, Multipletts bei $\tau = 7,7$ und ca. 8,4; Flächenverhältnis 1:1:10). (5) bildet als tertiärer Alkohol mit CrO_3 in CCl_4 einen Chromsäureester. Cyclopentenyläthanol (4), $X = \text{OH}$ [6] (aus Cyclopentenylsägsäure-äthylester durch Reduktion mit LiAlH_4 , Ausbeute 84 %) wurde in das β -Naphthalinsulfonat (4), $X = \text{O}_3\text{S-C}_10\text{H}_7$, übergeführt und wie beschrieben in Aceton/ H_2O hydrolysiert. Erhalten wurde ein Alkohol-Gemisch aus 21 % (5), 68 % (4), $X = \text{OH}$, und 11 % der auch bei der Desaminierung erhaltenen Nebenprodukte.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 804]

[1] A. C. Cope u. R. W. Gleason, J. Amer. chem. Soc. 84, 1928 (1962), isolierten den Alkohol (2) durch präparative Gaschromatographie aus den Ozonolyseprodukten des Bicyclo[4.2.0]octans in einer Ausbeute von 1,3 %.

[2] Vgl. M. Hanack u. H.-J. Schneider, Tetrahedron 20, 1863 (1964).

[3] Vgl. R. A. Benkeser, R. F. Lambert, P. W. Ryan u. D. G. Stofley, J. Amer. chem. Soc. 80, 6573 (1958).

[4] R. A. Benkeser, C. Arnold, R. F. Lambert u. O. H. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 77, 6042 (1955).

[5] M. Protiva, V. Mychoylsyzn u. J. O. Jilek, Chem. Listy 49, 1045 (1955).

[6] L. Toldy, T. Nögrády, L. Vargha, G. Ivánovics u. J. Koczka, Acta chim. Acad. Sci. hung. 4, 303 (1954).