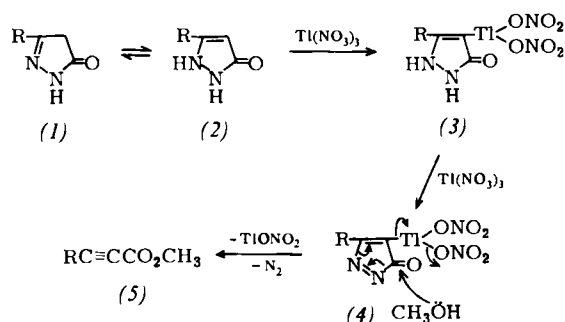


Bequeme Synthese von 2-Alkinsäureestern^[1]

Von Edward C. Taylor, Roger L. Robey und Alexander McKillop^[*]

Wir fanden eine bequeme einstufige Synthese für 2-Alkinsäure-methylester (5) durch Behandlung der leicht zugänglichen 5-Pyrazolone (1) mit zwei Äquivalenten Thallium(III)-nitrat^[2] in Methanol. Die Ausbeuten sind hoch, die Reaktionsbedingungen äußerst mild. Da 5-Pyrazolone in quantitativer Ausbeute aus β -Ketoestern und Hydrazin dargestellt werden können^[3], ist die Umwandlung formal eine Dehydratation der β -Ketoester zu 2-Alkinsäureestern^[4]. Die unmittelbare Umwandlung von β -Ketoestern in 2-Alkinsäureester (5) ohne Isolierung der 5-Pyrazolone (1) kann durch Behandlung der methanolischen Lösung mit Hydrazin und anschließend mit Thallium(III)-nitrat erreicht werden. Dabei wurden vergleichbare Gesamtausbeuten erzielt. Die Tabelle zeigt Beispiele.



Wir nehmen an, daß zunächst das 3-Pyrazolin-5-on-Tautomere (2)^[5] elektrophil zu (3) thalliert wird; anschließend oxidiert das zweite Äquivalent Thallium(III)-nitrat die Zwischenstufe (3) zum Oxo-pyrazol (4). Die Methanolyse ergibt unter Abspaltung von Stickstoff und Thallium(I) direkt den 2-Alkinsäureester (5). Frühere Beobachtungen, daß 5-Pyrazolone in Position 4 mercuriert^[6] und zu Oxo-pyrazolen oxidiert werden^[7], stützen diese Vorstellung.

Tabelle. Synthese von 2-Alkinsäureestern (5) aus 5-Pyrazolonen (1) mit Thallium(III)-nitrat in Methanol. Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischem Material und/oder spektrale Daten identifiziert und die Ausbeuten durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie bestimmt.

R	Ausb. (%)
CH ₃	78
C ₂ H ₅	95
n-C ₃ H ₇	85
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	85
n-C ₅ H ₁₁	90
C ₆ H ₅	67

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 0.021 mol Thallium(III)-nitrat in 25 ml Methanol wird zu einer Suspension oder Lösung von

[*] Prof. Dr. E. C. Taylor und R. L. Robey
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, N. J. 08540 (USA)
Dr. A. McKillop
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NOR 88C (England)

0.010 mol 5-Pyrazolon (1) in 25 ml Methanol gegeben. Man rührt die Reaktionsmischung 15 min bei Raumtemperatur und anschließend nochmals 15 min unter Rückflußerhitzen (Wasserbad). Die abgekühlte Reaktionsmischung wird filtriert, um das Thallium(III)-nitrat zu entfernen. Nach Verdünnen wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet, durch eine kurze Florisil-Kolonne filtriert und destilliert; die erhaltenen 2-Alkinsäureester (5) sind gas-flüssigkeits-chromatographisch rein.

Eingegangen am 30. August 1971 [Z 524]

[1] Thallium in der organischen Synthese, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: E. C. Taylor, F. Kienzle u. A. McKillop, Synthesis, im Druck.

[2] A. McKillop, J. D. Hunt, E. C. Taylor u. F. Kienzle, Tetrahedron Lett. 1970, 5275.

[3] R. H. Wiley u. P. Wiley in A. Weissberger: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Interscience, New York 1964, Bd. 20.

[4] Die hier beschriebene Oxidation der 5-Pyrazolone zu 2-Alkinsäureestern mit Thallium(III)-nitrat in Methanol ist erheblich bequemer als die einzige Alternative für diese Art Umwandlung: Bislang war eine Chlorierung der 5-Pyrazolone zu 4,4-Dichlor-2-pyrazolin-5-onen und anschließende Behandlung mit starken Alkalilauge zur Synthese der 2-Alkinsäureester erforderlich (L. C. Carpio, P. H. Terry u. S. D. Thatte, J. Org. Chem. 31, 2867 (1966)).

[5] A. R. Katritzky u. J. M. Lagowski, Advan. Heterocycl. Chem. 2, 28 (1963).

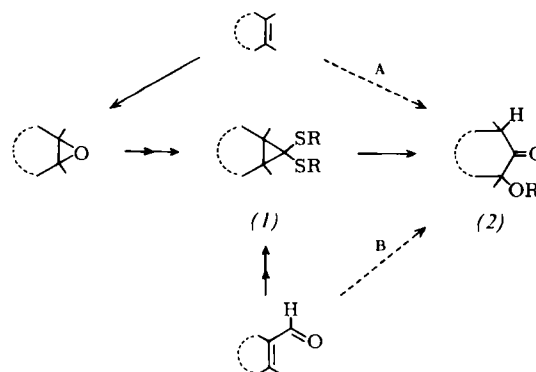
[6] Siehe [3], dort S. 104 ff.

[7] B. T. Gillis u. R. Weinkam, J. Org. Chem. 32, 3321 (1967).

Solvolysversuche mit 7,7-Bis(alkylthio)norcaranen. Eine neue Methode der Homologisierung

Von Dieter Seebach und Manfred Braun^[*]

Bis(alkylthio)cyclopropane (Cyclopropanondithioacetale) (1) sind entweder aus Epoxiden^[1,2] (unter Erweiterung des C-Gerüsts um ein C-Atom) oder aus α,β -ungesättigten Aldehyden^[1,3] (unter Erhaltung des C-Gerüsts) leicht zugänglich. Ihre Solvolyse sollte zu Acyloin-Derivaten (2)



führen^[4], was im Endeffekt der „intermolekularen“ – Weg A – oder „intramolekularen“ – Weg B – Einschlebung einer Carbonylgruppe zwischen die C-Atome einer Doppelbindung gleichkäme.

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. M. Braun
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe
Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21