

MICHAEL HANACK und KLAUS GÖRLER

Untersuchungen an Cyclopropanverbindungen, III¹⁾

Bildung von Cyclopropylcarbinylverbindungen aus aliphatischen Homoallylverbindungen²⁾

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 9. März 1963)

An einfachen aliphatischen Homoallylverbindungen wird die Bildung von Cyclopropylcarbinylverbindungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. 5-Brom-penten-(2) und 5-Brom-2-methyl-penten-(2) reagieren mit wässriger Kaliumcarbonatlösung und mit Silberoxid überwiegend zu den Cyclopropylcarbinolen III und IV, während die Methanolyse des Toluolsulfonats von Penten-(2)-ol-(5) nur noch zu 33% den Methyläther des Methylcyclopropylcarbinols ergibt. Die Solvolyse von 2-Methyl-penten-(2)-ol-(5)-*p*-nitrobenzoat verläuft unter Alkyl-Sauerstoffspaltung und Bildung von Dimethyl-cyclopropylcarbinol (IV).

Die Bildung von Cyclopropylcarbinolen bei Solvolysereaktionen von Homoallylverbindungen¹⁻⁴⁾ wurde an weiteren Beispielen aus der aliphatischen Reihe unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht.

Wie schon früher gezeigt werden konnte³⁾, reagieren Homoallylhalogenide der Struktur II bei der Solvolyse in wässriger Kaliumcarbonatlösung unter Beteiligung der Doppelbindung zu Cyclopropylcarbinolen. Das aus Methyl-cyclopropyl-carbinol bzw. Dimethyl-cyclopropyl-carbinol leicht zugängliche 5-Brom-penten-(2) (I, X = Br) bzw. 5-Brom-2-methyl-penten-(2) (II, X = Br)^{3,5)} ergab beim Kochen mit einer 10-proz. Kaliumcarbonatlösung neben etwas ungesättigtem Kohlenwasserstoff nur Methyl-cyclopropyl-carbinol (III) bzw. Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (IV). Trotz sorgfältiger Analyse konnten andere Reaktionsprodukte nicht festgestellt werden³⁾.

¹⁾ II. Mitteil.: M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Chem. Ber. **96**, 1259 [1963].

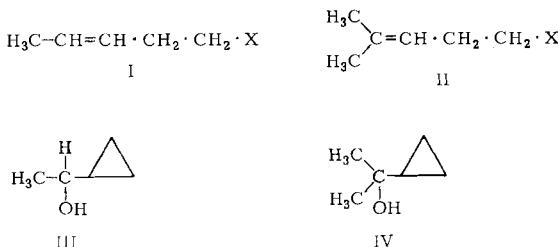
²⁾ Aus der Diplomarb. von K. GÖRLER, Univ. Tübingen, 1962, vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Bonn, 1962; s. Angew. Chem. **74**, 500 [1962].

³⁾ vgl. P. BRUYLANTS und A. DEWAEL, Bull. Acad. roy. Belgique Cl. Sci., **14**, 140 [1928] (C. A. **22**, 3883 [1928]); T. A. FAWORSKAJA und S. A. FRIDMAN, J. allg. Chem. USSR **15**, 421 [1945] (C. A. **40**, 4655 [1946]).

⁴⁾ vgl. auch a) A. ZURICHER, O. JEGER und L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **37**, 2145 [1954]; b) S. WINSTEIN, H. M. WALBORSKY und K. SCHREIBER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5795 [1950]; c) J. W. ROWE, A. MELERA, D. ARIGONI, O. JEGER und L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **40**, 1 [1957]; d) H. HART und J. M. SANDRI, J. Amer. chem. Soc. **81**, 320 [1959], S. WINSTEIN und E. M. KOSOWER, ebenda **81**, 4399, [1959]; e) S. JULIA, M. JULIA und L. BRASSEUR, Bull. Soc. chim. France **1962**, 1634; f) M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Angew. Chem. **74**, 116 [1962]; g) M. HANACK und H. J. SCHNEIDER, ebenda **74**, 388 [1962]; h) M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Liebigs Ann. Chem., im Druck; i) M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Chem. Ber. **96**, 1259 [1963].

⁵⁾ M. JULIA, S. JULIA und J. A. DU CHAFFAUT, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1735.

Noch einfacher erfolgte die Bildung der Cyclopropylcarbinole III und IV, wenn die Bromide I und II mit einer wäßrigen Suspension von frisch gefälltem Silberoxid



gerührt wurden. Neben etwa 10% ungesättigtem Kohlenwasserstoff bildeten sich nur die Cyclopropylcarbinole III und IV, andere Reaktionsprodukte konnten nicht gefunden werden.

Die überwiegende Bildung von Cyclopropylcarbinolen unter diesen Reaktionsbedingungen deutet auf eine durch die Beteiligung der Doppelbindung am ionisierenden Schritt hervorgerufene S_N1 -Reaktion. Das sich bildende Homoallylkation lagert sich in das stabile Cyclopropylcarbinylkation um, so daß es überwiegend zur Bildung von Cyclopropylcarbinolen kommt.

Verwendet man bei den Solvolysereaktionen Lösungsmittel höherer Nucleophilie, so wird neben der Cyclopropylcarbinylverbindung in beträchtlicher Menge das nicht umgelagerte Reaktionsprodukt gebildet. Die Methanolysen des Toluolsulfonates von Penten-(2)-ol-(5) (I, X = OTs) unter Zusatz von Calciumcarbonat ergab nur noch zu 33% den Methyläther des Methyl-cyclopropyl-carbinols, sowie 31% des nichtumgelagerten Methyläthers des Penten-(2)-ols-(5) (I, X = OCH₃). Daneben bildete sich 36% ungesättigter Kohlenwasserstoff (*trans*-Piperylen).

Die anchimere Beteiligung der Doppelbindung bei der Ionisierung von Homoallylderivaten der Struktur I oder II kam auch in der Solvolysegeschwindigkeit des β -Naphthylsulfonates von 2-Methyl-penten-(2)-ol-(5) (II, X = OSO₂C₁₀H₇) zum Ausdruck. Bei 60° in absol. Äthanol wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k = 5.7 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ gemessen, während das Naphthylsulfonat des gesättigten 2-Methyl-pentanols-(5) unter den gleichen Bedingungen 40 mal langsamer solvolysiert wurde ($k = 1.20 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$). Dagegen zeigte das Naphthylsulfonat des Buten-(1)-ols-(4) bei der Äthanolysen (60°; $k = 4.75 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$) keine Geschwindigkeitserhöhung im Vergleich zum gesättigten Naphthylsulfonat des n-Butanols (60°; $k = 8.7 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$). In Übereinstimmung damit steht die Produktanalyse, die kein Cyclopropylcarbinyl-derivat ergab^{4b)}.

Auf eine starke Beteiligung der Doppelbindung bei Solvolysereaktionen von Homoallylverbindungen der Struktur I oder II deutet auch die Solvolyse des *p*-Nitrobenzoates des 2-Methyl-penten-(2)-ols-(5) (II, X = $-\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$) in 90-proz. wäßrigem Aceton. Überwiegend wurde umgelagertes Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (IV) neben wenig *p*-Nitrobenzoat von IV isoliert. Nicht umgelagerter offenkettiger Alkohol konnte nicht gefunden werden. Die in anderen Fällen beobachtete Spaltung der Alkyl-Sauerstoffbindung bei der Solvolyse von *p*-Nitrobenzoaten cyclischer unge-

sättigter Alkohole⁶⁾ in wäßrigem Aceton tritt danach auch bei diesem Beispiel aus der aliphatischen Reihe ein. Würde sich die Doppelbindung nicht an der Solvolysereaktion beteiligen, käme es vermutlich zu einer Acyl-Sauerstoffspaltung, wobei sich nicht umgelagertes 2-Methyl-penten-(2)-ol-(5) (II, X = OH) bilden sollte.

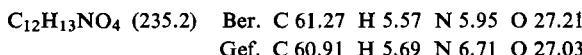
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt. Für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren danken wir Herrn Dr. H. SUHR, Tübingen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Umsetzung von 5-Brom-penten-(2) mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung:* 5.0 g (0.033 Mol) Bromid, dargestellt aus Methyl-cyclopropyl-carbinol und 48-proz. Bromwasserstoffsäure⁵⁾, wurden mit 8.2 g (0.06 Mol) Kaliumcarbonat in 85 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand ohne Destillation gaschromatographisch analysiert. Gefunden wurden: 80% *Methyl-cyclopropyl-carbinol*, 19% nicht umgesetztes Bromid und 1% ungesättigter Kohlenwasserstoff (2m K-Säule, 70°). Das Infrarotspektrum des Reaktionsproduktes war identisch mit dem des Methyl-cyclopropyl-carbinols.

2. *Umsetzung von 5-Brom-penten-(2) mit Silberoxid:* 7.0 g (0.05 Mol) Bromid wurden mit einer Suspension von frisch gefälltem Silberoxid in 200 ccm Wasser 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, vom Silberoxid abfiltriert, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach Vertreiben des Äthers wurde gaschromatographisch analysiert. Entstanden waren 90% *Methyl-cyclopropyl-carbinol* sowie 10% *trans*-Piperylen ($\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ m}\mu$). Das Infrarotspektrum des Reaktionsproduktes war identisch mit dem des *Methyl-cyclopropyl-carbinols*. Das Kernresonanzspektrum zeigte den Dreiring bei $\tau = 9.57 - 9.74$. Zur weiteren Charakterisierung des bei der Umsetzung erhaltenen Methyl-cyclopropyl-carbinols wurde das *p*-Nitrobenzoat hergestellt. Schmp. 56–58°.

Methyl-cyclopropyl-carbinol-p-nitrobenzoat: 3.0 g (0.035 Mol) *Methyl-cyclopropyl-carbinol*, gelöst in 50 ccm Pyridin, wurden unter Rühren bei 0° mit 6.8 g (0.037 Mol) *p*-Nitrobenzoyl-chlorid versetzt, über Nacht bei 0° stehengelassen, das überschüssige Pyridin mit verd. Salzsäure entfernt, die wässrige Lösung mit Chloroform extrahiert und die gewaschene Lösung getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms wurde der gelbe Rückstand aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (52% d. Th.). Schmp. 57–59°.



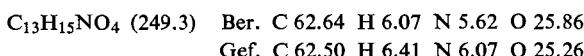
3. *Umsetzung von 5-Brom-2-methyl-penten-(2) mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung:* 5.0 g Bromid, dargestellt aus Dimethyl-cyclopropyl-carbinol und 48-proz. Bromwasserstoffsäure⁵⁾, wurden wie oben mit einer wäßrigen Kaliumcarbonatlösung umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse ergab 76% *Dimethyl-cyclopropyl-carbinol*, 12% ungesättigten Kohlenwasserstoff und 12% nichtumgesetztes Bromid. Das Infrarotspektrum des Reaktionsproduktes war identisch mit dem des Dimethyl-cyclopropyl-carbinols.

4. *Umsetzung von 5-Brom-2-methyl-penten-(2) mit Silberoxid:* 10.0 g (0.06 Mol) Bromid wurden wie oben mit einer wäßrigen Suspension von Silberoxid 24 Stdn. gerührt. Die gaschromatographische Analyse ergab 90% *Dimethyl-cyclopropyl-carbinol* und 10% ungesät-

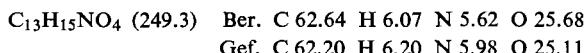
⁶⁾ H. L. GOERING und R. W. GREINER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3464 [1957]; H. L. GOERING und M. M. POMBO, ebenda **82**, 2515 [1960]; H. L. GOERING und W. D. CLOSSON, ebenda **83**, 3511 [1961].

tigten Kohlenwasserstoff. Das Infrarotspektrum des Reaktionsproduktes war identisch mit dem des Dimethyl-cyclopropyl-carbinols. Das Kernresonanzspektrum zeigte den Dreiring bei $\tau = 9.66 - 9.78$. Das Reaktionsprodukt bildete ein *p*-Nitrobenzoat vom Schmp. 88–90°.

2-Methyl-penten-(2)-ol-(5)-p-nitrobenzoat: Darstellung aus *2-Methyl-penten-(2)-ol-(5)* und *p-Nitrobenzoylchlorid* in Pyridin. Schmp. 39–41°.



Dimethyl-cyclopropyl-carbinol-p-nitrobenzoat: Schmp. 89–90°.

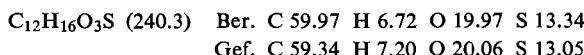


5. Methanolyse von trans-Penten-(2)-ol-(5)-p-toluolsulfonat. *trans-Penten-(2)-ol-(5)*: 30.0 g (0.92 Mol) gaschromatographisch einheitliches *5-Brom-penten-(2)*⁵⁾ wurden mit einer Lösung von 20.0 g (0.2 Mol) wasserfreiem *Kaliumacetat* in 120 ccm Eisessig 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit *Natriumhydrogencarbonat*-Lösung gewaschen und nach Vertreiben des Äthers der Rückstand i. Vak. destilliert. Erhalten wurden 17.0 g (66% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 120–122°. Entgegen den Angaben von JULIA und Mitarbb.⁵⁾ war kein einheitliches *trans-Penten-(2)-ol-(5)-acetat* entstanden. Die gaschromatographische Analyse (2m K-Säule, 100°) zeigte 90% *Penten-(2)-ol-(5)-acetat* neben 10% *Methyl-cyclopropyl-carbinol-acetat*.

Die Verseifung mit methanol. Kalilauge ergab 90% *trans-Penten-(2)-ol-(5)* neben 10% *Methyl-cyclopropyl-carbinol*.

Die Darstellung von *trans-Penten-(2)-ol-(5)* erfolgte weiterhin aus dem *β,γ -Dibrom-valeriansäure-methylester* durch Debromierung mit Zink und Reduktion des *Penten-(3)-säure-methyl-esters* mit *Lithiumaluminiumhydrid*⁷⁾. Die gaschromatographische Analyse und das Infrarotspektrum zeigten, daß neben 92% *trans-Penten-(2)-ol-(5)* noch 8% der *cis*-Verbindung entstanden waren. Ohne weitere Reinigung wurde das Toluolsulfonat dargestellt.

Penten-(2)-ol-(5)-p-toluolsulfonat: 4.3 g (0.05 Mol) *Penten-(2)-ol-(5)*, gelöst in 8 g (0.1 Mol) Pyridin, wurden unter Eiskühlung mit 9.2 g (0.051 Mol) *p-Toluolsulfochlorid* versetzt, drei Tage bei 0° aufbewahrt, überschüssiges Pyridin mit verd. Salzsäure entfernt und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers wurden 10.2 g (83% d. Th.) *Toluolsulfonat* erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.



Methanolyse: 4.8 g (0.02 Mol) *Toluolsulfonat* wurden in 250 ccm absol. Methanol gelöst und unter Zusatz von 4 g Calciumcarbonat unter Röhren 10 Tage im Thermostaten auf 60° erwärmt. Vom Calciumcarbonat wurde abfiltriert, die methanol. Lösung mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Gewonnen wurden 3.8 g Reaktionsprodukt vom Sdp. 60–100°. Die gaschromatographische Analyse ergab vier Produkte, die auf einer 8m-Hyprose-Säule präparativ getrennt und mit Hilfe der Infrarotspektroskopie identifiziert wurden: 33% *Methyl-cyclopropyl-carbinol-methyläther* und 23% *trans-Penten-(2)-ol-(5)-methyläther*. Die Infrarotspektren beider Verbindungen waren identisch mit denen der synthetisierten Methyläther. Weiterhin wurde 8% *cis-Penten-(2)-ol-(5)-methyläther* sowie 36% *trans-Piperlylen* ($\lambda_{\max} = 225 \text{ m}\mu$) gefunden.

⁷⁾ H. L. GOERING, S. J. CRISTOL und K. DITTMER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3314 [1948].

Methyl-cyclopropyl-carbinol-methyläther: 2.6 g (0.03 Mol) *Methyl-cyclopropyl-carbinol* in 50 ccm absol. Äther wurden unter Zusatz von Bortrifluorid-ätherat im Laufe von 4 Stdn. mit 100 ccm (0.3 Mol) äther. *Diazomethan-Lösung*⁸⁾ umgesetzt, wobei sich 2.0 g Reaktionsprodukt bildeten. Wie die Gaschromatographie zeigte, waren etwa 50% des Alkohols nicht zum Äther umgesetzt worden. Die Trennung erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Das Infrarotspektrum zeigte die auf den Dreiring deutenden Banden bei 1020 und 820/cm.

trans-Penten-(2)-ol-(5)-methyläther: 1.0 g (0.01 Mol) *trans-Penten-(2)-ol-(5)* wurden in 10 g absol. Benzol mit 0.4 g (0.01 Mol) Kalium umgesetzt, anschließend 1.4 g (0.01 Mol) *Methyljodid* zugegeben und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Vom nicht verätherten Alkohol wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt. Das Infrarotspektrum des *trans-Penten-(2)-ol-(5)-methyläthers* zeigte die für die *trans-C=C*-Doppelbindung charakteristische Absorption bei 965/cm.

6. Äthanolyse der Naphthylsulfonate. Kinetik. *Buten-(1)-ol-(4)-β-naphthylsulfonat:* 5.0 g (0.07 Mol) *Buten-(1)-ol-(4)*⁹⁾ wurden in 24 g (0.3 Mol) Pyridin mit 19.8 g (0.07 Mol) *β-Naphthylsulfochlorid* umgesetzt, 24 Stdn. bei 0° aufbewahrt und mit verd. Salzsäure aufgearbeitet. Erhalten wurden 9.0 g (50% d. Th.) *Naphthylsulfonat*, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Petroläther.

C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S (262.3)	Ber. C 64.10 H 5.38 O 18.30 S 12.22
	Gef. C 64.41 H 5.38 O 17.99 S 11.85

Eine abgewogene Menge des Naphthylsulfonates wurde in absol. Äthanol gelöst, die Lösung auf 10 Ampullen verteilt und diese in einen auf 60° eingestellten Thermostaten gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurde die entstandene *β-Naphthylsulfinsäure* potentiometrisch mit *n*/50 NaOH titriert. $k_{60} = (4.75 \pm 0.008) \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

n-Butanol-β-naphthylsulfonat: Aus *n-Butanol* und *β-Naphthylsulfochlorid* in Pyridin. Das Naphthylsulfonat konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Petroläther.

k_{60} in absolutem Äthanol: $(8.7 \pm 0.04) \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

2-Methyl-penten-(2)-ol-(5)-β-naphthylsulfonat: Aus *2-Methyl-penten-(2)-ol-(5)* und *β-Naphthylsulfochlorid* in Pyridin. Das Naphthylsulfonat konnte ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Petroläther.

C ₁₆ H ₁₈ O ₃ S (290.4)	Ber. C 66.19 H 6.24 O 16.53 S 11.05
	Gef. C 65.69 H 6.14 O 16.67 S 11.41

k_{60} in absolutem Äthanol: $(5.7 \pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

2-Methyl-pentanol-(5)-β-naphthylsulfonat: Aus *2-Methyl-pentanol-(5)* und *β-Naphthylsulfochlorid* in Pyridin. Das Naphthylsulfonat konnte nicht kristallin erhalten werden.

C₁₆H₂₀O₃S (292.4) Ber. S 10.97 Gef. S 10.52

k_{60} in absolutem Äthanol: $(1.20 \pm 0.001) \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

7. Solvolyse von 2-Methyl-penten-(2)-ol-(5)-p-nitrobenzoat: 2.5 g (0.01 Mol) *p-Nitrobenzoat* vom Schmp. 39—41° wurden in 500 ccm währ. Aceton (10% Wasserzusatz) gelöst, auf fünf starkwandige Ampullen verteilt und diese 10 Tage auf 100° erwärmt. Mit Wasser wurde verdünnt, mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht, 72 Stdn. mit Äther extra-

⁸⁾ vgl. EUG. MÜLLER und W. RUNDEL, Angew. Chem. **70**, 105 [1958].

⁹⁾ R. P. LINSTEAD und H. N. RYDON, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1995.

hiert und nach Verdampfen des Äthers der Rückstand über Aluminiumoxid („Woelm“), sauer, Aktivitätsstufe I, chromatographiert. Das Eluat wurde in 3 Fraktionen getrennt:

1. Frakt. (Petroläther 30—50°): Im Gaschromatogramm wurde nur etwas Kohlenwasserstoff gefunden.
2. Frakt. (Petroläther/Benzol 1 : 1): Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein fester Rückstand, der, aus Petroläther umkristallisiert, einen Schmp. von 86—88° zeigte. Mischprobe mit *Dimethyl-cyclopropyl-carbinol-p-nitrobenzoat* ergab keine Depression.
3. Frakt. (Äther): Das Gaschromatogramm zeigte nur die Bande des *Dimethyl-cyclopropyl-carbinols*.