

RUDOLF GREWE und ALFRED STRUVE

Cyclopropanonhydrat

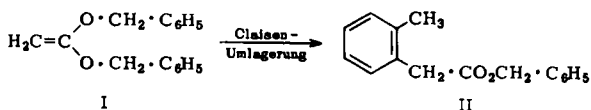
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 29. April 1963)

Cyclopropanonhydrat (VII) wird nach einem neuen Prinzip auf dem Wege über das Keten-[*o*-xylylenacetal] (V) synthetisiert.

Im Jahre 1932 haben P. LIPP, J. BUCHKREMER und H. SEELES¹⁾ aus Keten und Diazomethan erstmalig Cyclopropanonhydrat²⁾ hergestellt³⁾ und charakterisiert⁴⁾. Diese einfache Synthese hat den Nachteil, daß sie nur in diesem Spezialfall gelingt und daher nicht auf andere Ketene bzw. substituierte Diazoalkane übertragen werden kann⁵⁾. Versuche, auf anderen Wegen zu homologen Cyclopropanon-Derivaten zu gelangen, sind bisher ebenfalls gescheitert⁶⁾. Dagegen sind Abkömmlinge des Cyclopropanons als Zwischenprodukte bei der Favorskii-Umlagerung nachgewiesen worden⁷⁾.

Wir haben nach einer verallgemeinerungsfähigen Synthese für das Cyclopropanonhydrat gesucht. Im Prinzip geht man von der hypothetischen Verbindung I aus: wenn man die Doppelbindung in einen Dreiring verwandeln und anschließend die beiden Benzylreste in neutraler Lösung hydrogenolytisch abspalten könnte, so müßte unter solchen Entstehungsbedingungen das Cyclopropanonhydrat genügend beständig und isolierbar sein.



Das Keten-dibenzylacetal (I) ist jedoch in Substanz nicht darstellbar, weil es sich bereits unter den relativ milden Bedingungen seiner Synthese in II umlagert⁸⁾. Um

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 499, 1 [1932].

²⁾ Primär entsteht bei dieser Synthese vermutlich wasserfreies Cyclopropanon (K. B. WIBERG, B. R. LOWRY und T. H. COLBY, J. Amer. chem. Soc. 83, 3998 [1961], vgl. Anm. 17)), welches jedoch in Substanz nicht gefaßt werden kann, da es sich rasch polymerisiert. Zur Gewinnung des Hydrats läßt man die ätherische Lösung an feuchter Luft verdunsten.

³⁾ H. STAUDINGER und TH. REBER, Helv. chim. Acta 4, 3 [1921], haben die gleiche Reaktion schon früher untersucht, sich jedoch mit der Feststellung begnügt, daß eine Umsetzung sehr leicht eintritt, aber zu unbeständigen Produkten führt.

⁴⁾ Das Cyclopropanonhydrat ist kristallin, es verflüssigt sich allmählich beim Aufbewahren, wobei es sich in Propionsäure umlagert (l. c.¹⁾).

⁵⁾ A. S. KENDE, Chem. and Ind. 1956, 1053; W. RIED und H. MENGLER, Liebigs Ann. Chem. 651, 54 [1962].

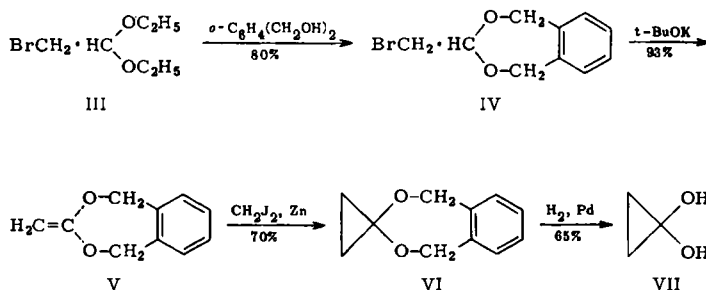
⁶⁾ S. M. McELVAIN und P. L. WEYNA, J. Amer. chem. Soc. 81, 2579 [1959]; M. F. DULL und P. G. ABEND, ebenda 81, 2588 [1959].

⁷⁾ G. STORK und I. J. BOROWITZ, J. Amer. chem. Soc. 82, 4307 [1960]; A. W. FORT, ebenda 84, 4979 [1962].

⁸⁾ S. M. McELVAIN, H. I. ANTHES und S. H. SHAPIRO, J. Amer. chem. Soc. 64, 2525 [1942].

diese Schwierigkeit zu überwinden, sollte man die beiden Benzylreste von I in geeigneter Weise miteinander fest verbinden, so daß ein Cycloacetal resultiert, welches aus räumlichen Gründen keine Umlagerung nach dem Claisen-Typ erleiden kann. Man muß allerdings an einen solchen Plan die Erwartung knüpfen, daß das neue Keten-cycloacetal genügend beständig⁹⁾ ist, damit man die Angliederung des Dreiringes, auch bei Gegenwart elektrophiler Metallsalze, ungestört vornehmen kann. Andererseits darf die anschließende Hydrogenolyse nicht behindert sein.

All diese Bedingungen werden auf einfache Weise erfüllt, wenn man die Carbonylgruppe durch den *o*-Xylylen-Rest verschließt¹⁰⁾.



Die angegebenen Ausbeuten, die sich auf die analysenreinen, kristallinen Reaktionsprodukte beziehen, erreichen bei fast allen Stufen eine bemerkenswerte Höhe¹¹⁾. Unser sehr reines Cyclopropanonhydrat VII schmilzt bei 78° (Lit.¹⁾: Schmp. 72°) und hält sich, gut verschlossen im Tiefkühlschrank aufbewahrt, tagelang.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bromacetaldehyd-[o-xylylenacetal] (IV): 10 g *Phthalalkohol*¹²⁾ und 14 g *Bromacetaldehyddiäthylacetal*¹³⁾ (III) werden zusammen mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure langsam im Ölbad erhitzt. Oberhalb von 100° beginnt Äthanol abzudestillieren, das man in einer Vorlage aufängt, wobei man gegen Schluß die Destillation durch Anlegen eines schwachen Unterdrucks unterstützt. Nach etwa 45 Min. ist das Äthanol fast quantitativ (7.9 ccm) abgespalten. Der hellbraune Rückstand kristallisiert beim Abkühlen. Er wird, in 150 ccm Benzol gelöst, mit verd. NaHCO₃-Lösung säurefrei bzw. frei von Resten des Phthalalkohols gewaschen. Die Rohausb. ist fast quantitativ. Zur Analyse wird aus etwa 100 ccm Cyclohexan um-

9) Die bekannten, einfachen Cycloacetale des Ketens sind äußerst empfindliche Substanzen, extrem feuchtigkeitsempfindlich und autoxydabel; außerdem polymerisieren sie sich rasch, zuweilen explosionsartig (S. M. McELVAIN und M. J. CURRY, J. Amer. chem. Soc. 70, 3781 [1948]).

10) Cyclische *o*-Xylylen-ketale sind anscheinend bisher für synthetische Zwecke nicht verwendet worden.

11) Bemerkenswert ist die flache, hochsymmetrische Molekülgestalt der Schlüsselverbindung V. Sie erklärt die Kristallisationsfreudigkeit der Substanz. Andererseits ist auch ihre geringe Neigung zur Polymerisation auffallend; selbst AlCl₃ bewirkt kaum eine Veränderung. Das beim anschließenden Simmons-Smith-Verfahren (l. c.¹⁶⁾ entstehende Zinkjodid, ein sonst bei Ketenacetalen guter Polymerisationskatalysator (P. R. JOHNSON, H. M. BARNES und S. M. McELVAIN, J. Amer. chem. Soc. 62, 964 [1940]), ist hier unschädlich.

12) R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 69, 1198 [1947].

13) E. M. FILACHIONE, J. Amer. chem. Soc. 61, 1706 [1939].

kristallisiert, wobei man auf $+6^\circ$ abkühlt. Man erhält 14.2 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 98° .

$C_{10}H_{11}BrO_2$ (243.1) Ber. C 49.40 H 4.56 Br 32.87

Gef. C 49.12 H 4.59 Br 32.74 Mol.-Gew. 245 (kryoskop. in Benzol)

Keten-[o-xylylenacetal] (V): In eine auf $70-80^\circ$ erhitzte Lösung von 1.68 g Kalium in 75 ccm *tert.-Butylalkohol*¹⁴⁾ wird unter Rühren rasch eine heiße Lösung von 10 g *Bromacetaldehyd-[o-xylylenacetal]* (IV) in Benzol gegeben. Man erhitzt weitere 5 Stdn. auf $70-80^\circ$ und destilliert dann unter Anlegung eines schwachen Vakuums möglichst weitgehend ab. Der Rückstand wird im Säbelkolben bei etwa 10^{-2} Torr und etwa 110° (Badtemperatur) destilliert. Das Destillat erstarrt in der Vorlage und schmilzt dann bei 44° (Ausb. 6.2 g (93 %)). Zur Analyse muß die Substanz unter reinem, trockenem Stickstoff gehalten werden⁹⁾.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.21

Gef. C 74.08 H 6.39 Mol.-Gew. 159 (kryoskop. in Benzol)

Cyclopropanon-[o-xylylenacetal] (VI): 3.0 g aktiviertes Zink¹⁵⁾ werden mit 0.24 g Jod und 7.6 g *Methylenjodid* unter Äther nach der Methode von H. E. SIMMONS und R. D. SMITH¹⁶⁾ angesetzt. Nachdem die Reaktion „angesprungen“ ist, läßt man noch etwa 30 Min. weiterreagieren, fügt eine Lösung von 2 g frisch hergestelltem *Keten-[o-xylylenacetal]* (V) in wenig Äther hinzu und hält weitere 10 Stdn. im Sieden. Man arbeitet nach der Lit.-Vorschrift¹⁶⁾ auf und destilliert. Bei 0.01 Torr und etwa 90° Badtemperatur erhält man 1.5 g Destillat (70 %), welches im Retortenhals sofort kristallisiert. Zur Analyse kann man aus sehr wenig Cyclohexan unter großen Verlusten umkristallisieren: Schmp. 78° .

$C_{11}H_{12}O_2$ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86

Gef. C 75.16 H 6.95 Mol.-Gew. 178 (kryoskop. in Benzol)

Die gleiche Substanz wird erhalten, wenn man V mit *Diazomethan/Zinkjodid* umsetzt¹⁷⁾; die Ausb. beträgt 60%, wenn man die Organozinkverbindung in 3-fachem Überschuß anwendet.

Cyclopropanonhydrat (VII): Eine Lösung von 1.00 g *Cyclopropanon-[o-xylylenacetal]* (VI) in 60 ccm Äther wird hydriert bei Gegenwart eines Pd-Katalysators, den man aus 0.16 g braunem PdII-Oxid nach C. SCHÖPF und Mitarbb.¹⁸⁾ durch Hydrierung in sehr wenig¹⁹⁾ Methanol frisch hergestellt hat. Nach beendigter *Wasserstoff*-Aufnahme, die höchstens 40 Min. dauern sollte, wird unverzüglich vom Katalysator abfiltriert. Man fügt eine kleine Menge $CaCO_3$ hinzu und dampft den Äther im Eisbad unter langsamer Steigerung des Vakuums ab. Das Produkt, welches stark zur Umlagerung in Propionsäure neigt, wird möglichst rasch durch mehrfache Sublimation bei 0.01 Torr (Badtemperatur 40°) und vorsichtiges Auswaschen des Sublimats mit wenig Benzol gereinigt. Es schmilzt bei 78° und ist in allen Eigenschaften mit dem Literaturpräparat¹⁾ identisch. Die Ausb. beträgt 0.27 g (65 %).

$C_3H_6O_3$ (74.1) Ber. C 48.64 H 8.16

Gef. C 48.72 H 8.06 Mol.-Gew. 76 (kryoskop. in *tert.-Butylalkohol*).

¹⁴⁾ S. M. McELVAIN und D. KUNDIGER, *Org. Syntheses* **23**, 45 [1947].

¹⁵⁾ R. S. SHANK und H. SHECHTER, *J. org. Chemistry* **24**, 1825 [1959].

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 [1959].

¹⁷⁾ G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 1 [1961].

¹⁸⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **544**, 53 [1940].

¹⁹⁾ Da man das Methanol nach der Vorhydrierung nicht vom Katalysator abtrennen darf, verwendet man davon möglichst wenig, damit es später bei der Isolierung des Cyclopropanonhydrats nicht stört.