

MODIFIZIERTE WICHTERLE-REAKTION:

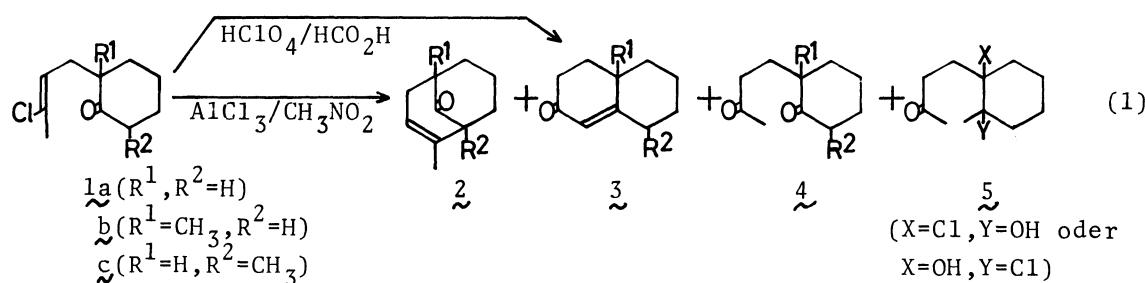
EINE AlCl_3 -INDUZIERTE UMWANDLUNG VON VINYLCHLORIDEN IN KETONE

Makoto KOBAYASHI, Naoki FUJIYAMA, Hidetoshi YOSHIOKA, und Takeshi MATSUMOTO*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060

In CH_3NO_2 reagierten α -(3-Chlor-2-butenyl)ketone mit AlCl_3 zu den entsprechenden 1,5-Diketonen und teilweise bis zu den Annelierungsprodukten. Der Zusatz von p-Nitrophenol beschleunigte die Reaktionen und die Ausbeuten wurden verbessert. Analog liessen sich α -(2-Chlorallyl)cyclohexanone in die entsprechenden 1,4-Diketone überführen.

Wichterle-Reaktion, eine Modifikation der Robinson-Annelierung ist eine Methode zur Darstellung von 2-Cyclohexenon-Derivaten aus α -(3-Chlor-2-butenyl)-ketonen. Die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf $\underline{1}$ lieferte aber verbrückte Olefine $\underline{2}$.¹⁾ Wir haben früher über eine Modifizierung der Wichterle-Reaktion berichtet und gezeigt, dass $\underline{1}$ in HCO_2H mit HClO_4 unter Erwärmung ausschliesslich zu $\underline{3}$ cyclisiert wurden.²⁾ Es wird hier beschrieben, dass α -(3-Chlor-2-butenyl)- und α -(2-Chlorallyl)ketone in CH_3NO_2 mit AlCl_3 in Gegenwart von p-Nitrophenol als Hilfsmittel bei Raumtemp. leicht zu den entsprechenden 1,5-Diketonen und/oder Annelierungsprodukten bzw. 1,4-Diketonen reagieren.³⁾



Unter Verwendung von $\underline{1}$ als Testverbindungen wurde die Hydrolyse in An- und Abwesenheit von Hilfsmitteln versucht, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammenge stellt(Gleichung 1). Die Umsetzung von $\underline{1}$ mit AlCl_3 erfolgte gar nicht in CS_2 und

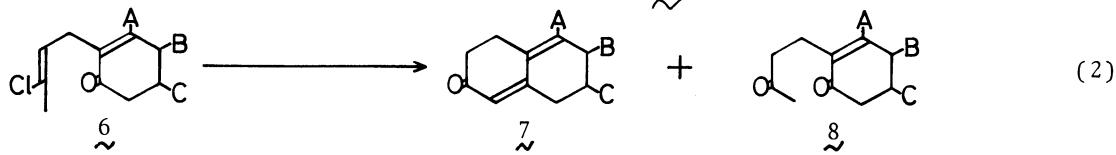
Tabelle 1. Umsetzung von \sim mit AlCl_3 (4 Äq.) in CH_3NO_2

Nr.	Substrat	Medium	Zeit(h)	2	3	Produkt (%)	4	5
1	\sim	a	1			23	12	
2		b	14	20		33		
3		c	1		35		8	
4		d	1		42	Spur		
5	\sim	a	2.5		20	7	14	
6		b	16		26			
7		c	0.5		30	9	8	
8	\sim	a	2.5			38		
9		c	0.8		11	38		

a: AlCl_3 b: $\text{AlCl}_3/\text{MeOH}$ (4 Äq.) c: $\text{AlCl}_3/\text{p-Nitrophenol}$ (1 Äq.)d: $\text{AlCl}_3/\text{Phenol}$ (1 Äq.)

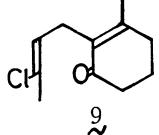
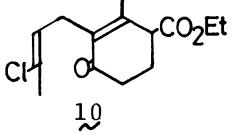
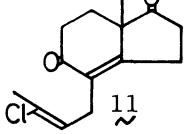
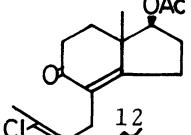
SO_2 und die Ausgangsmaterien wurden zurückisoliert. In CH_2Cl_2 lieferte \sim eine komplizierte Mischung.⁴⁾ Mit weniger als 2 Äq. Mengen AlCl_3 konnten \sim nicht hydrolysiert werden. Aus \sim wurde neben \sim und \sim ein chlorhaltiges Umlagerungsprodukt \sim erhalten (Nr. 5, 7), dessen planare Formel aus der Analyse und den Spektren abgeleitet wurde. Bei der Umsetzung von \sim mit SnCl_4 und TiCl_4 in CH_3NO_2 wurde nur \sim bekommen. Mit ZnCl_2 reagierte \sim nur unter Rückfluss zu einem Gemisch aus \sim und \sim (1:2). Die Zugabe von MeOH verlangsamte die Reaktionen (Nr. 2, 6). Anzumerken ist, dass eine Beschleunigung der Umwandlungen durch Zusatz von p-Nitrophenol an Stelle von MeOH stattfand, und dass die Ausbeuten verbessert werden konnten. Es war nicht geeignet, anstelle p-Nitrophenol Phenol zuzusetzen, denn Phenol konnte im Vergleich mit p-Nitrophenol bei Aufarbeitung nicht leicht entfernt werden (Nr. 4).

Die Umsetzung von α -(Chlorbutenyl)- α, β -enonen wie Typ \sim mit AlCl_3 verlief ohne p-Nitrophenol sehr langsam und eine kleine Menge der Ausgangsverbindung wurde immer zurückisoliert (Gleichung 2). Hingegen wurde \sim in Anwesenheit des p-Nitro-



phenols glatt in eine Mischung von \sim und \sim in guter Gesamtausbeute umgewandelt (Tabelle 2). Aus \sim wurde nur das 1,5-Diketon erhalten und die Ausbeute betrug 92%. Es ist bemerkenswert, dass \sim sich in befriedigender Ausbeute zum Diketon hydrolysierten liess, das über Hydrierung zu einem in der Steroid-Synthese wichtigen tricyclischen Zwischenprodukt cyclisiert wird. Dasselbe 1,5-Diketon kann man bei

Tabelle 2. Umsetzung von α -(Chlorbutenyl)- α,β -enonen

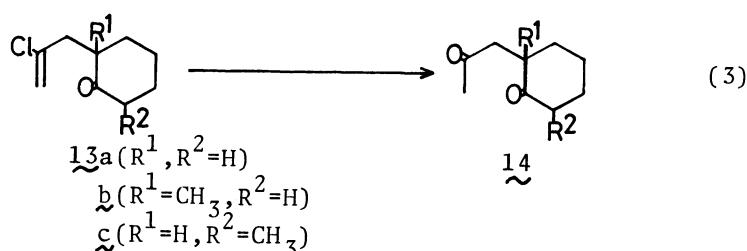
Substrat	Medium	Zeit(h)	$\alpha,\beta:\gamma,\delta$ -Dienon(%)	1,5-Diketon(%)
	a	18		57(80) *)
	b	5		92
	c	14		71
	a	24		33(38) *)
	b	8	21	45
	a	48		46(63) *)
	b	8.5	33	47
	a	96		52(60) *)
	b	15	13	69

a: AlCl_3 b: $\text{AlCl}_3/\text{p-Nitrophenol}$ c: $\text{AlCl}_3/\text{Phenol}$

*) Die auf den reagierten Ausgangsverbindungen bezogenen Ausbeuten

der Behandlung mit konz. H_2SO_4 sehr wenig gewinnen.⁵⁾

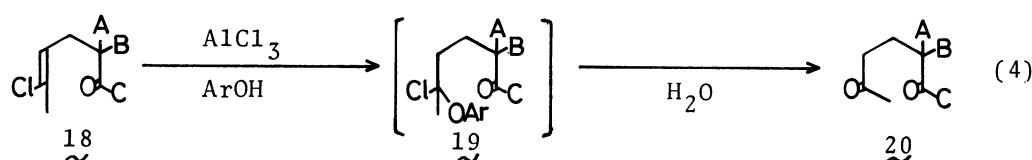
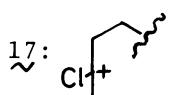
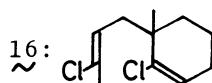
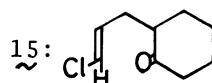
Analog zu 1 und 6 reagierten α -(2-Chlorallyl)cyclohexanone 13 in CH_3NO_2 mit AlCl_3 zu den entsprechenden 1,4-Diketonen 14 (Gleichung 3, Tabelle 3). Die Umwandlung von 13 in 14 wurde ebenfalls durch p-Nitrophenol beschleunigt. Aus 13a und 13c entstanden die Furan-Derivate wenig, die chromatographisch und PMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden.⁶⁾



Anderseits blieb es erfolglos, 15 und 16 zu hydrolysieren. Im Fall von 15 wurde das Ausgangsmaterial zurückbekommen und 16 lieferte eine harzartige Substanz. Dies führt zu einer Vermutung, dass eine intramolekulare Carbonylgruppenbeteiligung auftrate, und dass ein intermediäres Carboniumion wie 17 stabilisiert werden müsse.²⁾ Aufgrund der oben erwähnten Befunde könnte der Reaktionsweg von 18 zu 20 wie in Gleichung 4 skizziert werden.

Tabelle 3. Umwandlung von 13 in 14

Substrat	Medium	Zeit(h)	1,4-Diketon(%)
<u>13a</u>	a	4	47
	b	0.5*)	62
<u>13b</u>	a	18	18
	b	3	40
<u>13c</u>	a	2.5	63

a: AlCl_3 b: $\text{AlCl}_3/\text{p-Nitrophenol}$ *) bei 0 °C

Experimenteller Teil: Zu einer Lösung von AlCl_3 (vorher sublimiert, 12 mMol) und p-Nitrophenol (3 mMol) in 7 ml CH_3NO_2 wurde bei Raumtemp. unter Feuchtausschluss ein Vinylchlorid (3 mMol) in 7 ml CH_3NO_2 tropfenweise gegeben und die Lösung gerührt, bis kein Ausgangsmaterial mehr chromatographisch nachgewiesen wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und mit CHCl_3 ausgezogen. Die CHCl_3 -Auszüge wurden mit Wasser, mit 5% Natronlauge und mit gesätt. NaCl -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde dann chromatographisch gereinigt.

Literatur und Anmerkung

- 1) S.M.Julia, Bull.Soc.Chim.Fr., 1954, 780; J.A.Marshall und D.J.Schaeffer, J.Org. Chem., 30, 3642 (1965).
- 2) M.Kobayashi und T.Matsumoto, Chem.Lett., 1973, 957; idem., Bull.Chem.Soc.Jpn., im Druck.
- 3) Alle neuen Verbindungen lieferten passende Elementaranalyse und Spektren. Die Konstitution der bekannten Substanzen wurde durch den Vergleich der spektroskopischen Daten ermittelt. Siehe 2).
- 4) Mukaiyama et al. haben berichtet, dass 1a in CH_2Cl_2 mit $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -MeOH-Aceton zu einem Gemisch von 2a, 3a und 4a reagiert; T.Mukaiyama, T.Inamoto und S. Kobayashi, Chem.Lett., 1973, 715.
- 5) O.I.Fedrova, G.S.Grienko und V.I.Maskimov, Zh.Org.Khim., 4, 614, 1219 (1968); Chem.Abstr., 69, 3061, 96945k (1968).
- 6) E.J.Nienhous, R.M.Irwin und G.R.Fimi, J.Am.Chem.Soc., 89, 4557 (1967).

(Eingegangen am 4. Mai, 1979)