

Untersuchungen über Synthesewege zu 2-Äthynyl-2-cyclopenten-1-onen*

Von

Karl Eichinger

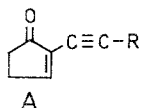
Aus der Abteilung für Analytische Chemie des Institutes für
Organische Chemie der Technischen Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 7. Mai 1975;
in endgültiger Form am 1. Juli 1975)

Investigation of Syntheses Leading to 2-Ethynyl-2-cyclopenten-1-ones

Synthetic approaches to 2-ethynyl-2-cyclopenten-1-ones (**A**) by dehydration of the readily obtainable 2-(1-alkynyl)-2-hydroxy-cyclopentanones **1 a** and **1 b** were investigated. The synthesis of 2-(3,3,3-triphenylpropynyl)-2-cyclopenten-1-one (**6**) was achieved by reaction of 1-(3,3,3-triphenylpropynyl)-6-oxabicyclo[3.1.0]hexane (**3 b**) with HCl and CrO₃-oxidation of the resulting 2-(3,3,3-triphenylpropynyl)-2-cyclopenten-1-ol (**4**).

Zur Synthese eines als Modellverbindung benötigten Cyclopentanons **A** erschien es zweckmäßig, das nach Dane et al.¹ aus 1,2-Cyclopentandion und Äthynylmagnesiumbromid leicht erhältliche 2-Äthynyl-2-hydroxy-cyclopentanon (**1 a**) zu dehydratisieren.



Alle zur Wasserabspaltung verwendeten Reagentien** führten zwar schon bei 0—10° binnen einiger Stdn. zur völligen Umsetzung von **1 a**, es entstanden jedoch stets komplexe Reaktionsgemische. Bei erhöhter Temp. bildeten sich rasch stark gefärbte, wenig lösliche Produkte.

Im wesentlichen dieselbe Reaktivität wie **1 a** zeigte die Verbindung **1 b**, die durch Umsetzung von 1-Octynylmagnesiumbromid mit 2-Iso-

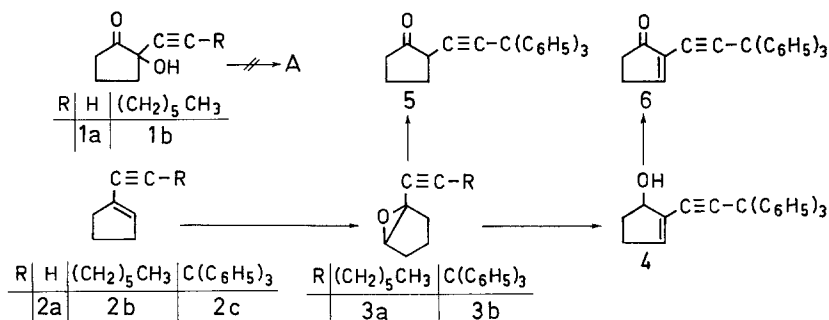
* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 70. Geburtstag gewidmet.

** POCl₃/Pyridin, Tosylchlorid/Pyridin, Oxalsäure/Benzol, p-Toluolsulfonsäure/Benzol.

butoxy-2-cyclopenten-1-on² gewonnen wurde. Das Verhalten von **1 a** und **1 b** gegenüber wasserabspaltenden Reagentien steht im Gegensatz zur spontan und einheitlich verlaufenden Dehydratisierung von 2-Alkyl-2-hydroxy-cyclopentanonen² und zur ebenfalls leichten Wasserabspaltung aus 1-Äthynyl-cyclopentanol zu konjugierten Enynen.

Ein weiterer Syntheseweg zu **A** ging von den Epoxiden **3 a** bzw. **3 b** aus, deren Reaktionen mit Säuren untersucht wurden, mit dem Ziel, Allylalkohole, wie 2-(1-Octynyl)-2-cyclopenten-1-ol oder **4**, die weiters zu den entsprechenden Ketonen oxidiert werden sollten, darzustellen.

Alle Versuche, **3 a**, das aus 1-(1-Octynyl)-cyclopentanol über das Enyn **2 b** dargestellt wurde, mit HCl umzusetzen, lieferten ein hochsiedendes Produktgemisch, das nicht kristallisierte und weder durch Destillation (Spaltrohrkolonne) noch durch Säulenchromatographie ausreichend getrennt werden konnte.



Die Synthese einer Verbindung des Typs **A** konnte schließlich am Beispiel von **6** auf folgendem Wege erreicht werden: Umsetzung der *Grignard*-Verbindung von **2 a** mit Triethylchlorid* lieferte das Enyn **2 c**. Selektive Epoxidierung der Doppelbindung in **2 c** lieferte **3 b**. Bei der Ringöffnung des Epoxides **3 b** mit der äquimolaren Menge HCl entstand überwiegend der Allylalkohol **4****, als Nebenprodukt wurden das Keton **5** und eine chlorhaltige Verbindung, der nach ihrer Mikroanalyse, sowie ihren IR- und ¹H-NMR-Spektren, die Struktur eines *cis*- oder *trans*-2-(1-Chlor-3,3,3-triphenyl-1-propenyl)-cyclopentanons (**7**, ohne Formelbild) zugeordnet wurde, isoliert.

Erhöhung der Menge und Konzentration an HCl bei der Reaktion von **3 b** führte zur Bildung eines größeren Anteils an **5** und zur vermehrten Entstehung von **7**; **7** entstand als einziges Produkt bei der Umsetzung von **5** mit überschüss. HCl.

Katalytische Mengen HCl ergaben aus **3 b** zwar chromatographisch reines **4**, es erfolgte aber nur teilweise Umsetzung von **3 b**.

* Die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe führte zu Cyclopentanderivaten mit hervorragender Kristallisationsfähigkeit.

** Der Mechanismus dieser Reaktion kann durch Annahme eines intermediären Chlorhydrins, das spontan HCl abspaltet, erklärt werden.

Bei der Reaktion von **3 b** in Chloroform mit konz. wäßr. HCl oder HBr entstanden sehr komplexe Gemische, mit 50proz. HClO_4 bildete sich durch Isomerisierung als einziges Produkt das Keton **5***.

Chromsäureoxidation von **4** in einem Zweiphasensystem lieferte schließlich die angestrebte Verbindung **6**.

Experimenteller Teil

2-Hydroxy-2-(1-octynyl)-cyclopentanon (**1 b**)

Zu einer *Grignard*-Lösung aus 2,5 g Mg, 10,9 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und 100 ml absol. Äther wurden 9,5 g 1-Octyn, gelöst in 50 ml absol. Äther, zugetropft, 2 Stdn. gekocht, auf Zimmertemp. gekühlt und 15,4 g 2-Isobutoxy-2-cyclopenten-1-on, gelöst in 50 ml absol. Äther, zugefügt. Anschließend wurde 16 Stdn. bei Zimmertemp. belassen, in eine gesätt. NH_4Cl -Lösung gegossen, mit Äther extrahiert, die org. Phase mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, eingedampft und der Rückstand über eine 1 m lange *Vigreux*-Kolonne destilliert. 15,5 g **1 b**, farblose Flüssigkeit, $\text{Sdp.}_{0.1}$ 129—130°, $n_D^{20} = 1,4770$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 74,96, H 9,67. Gef. C 74,76, H 9,59.

Das *Semicarbazon* von **1 b** bildete farblose Kristalle, Schmp. 162,5 bis 163,5° (Äthanol/Wasser).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 63,37, H 8,74, N 15,84.
Gef. C 63,34, H 8,68, N 15,79.

1-(1-Octynyl)-cyclopenten (**2 b**)

Zu 68,0 g **8**, gelöst in 60 ml absol. Pyridin, wurde eine Mischung von 22 ml absol. Pyridin und 22 ml POCl_3 rasch zugetropft (nachdem ein Drittel zugetropft war, erfolgte heftiges Aufsieden), das Gemisch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, auf Eis gegossen, in Petroläther aufgenommen, die org. Phase mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, eingedampft und der Rückstand bei 2 Torr über eine 1 m-*Vigreux*-Kolonne destilliert. 52,1 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit, Sdp._2 101—102°, $n_D^{20} = 1,4929$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$. Ber. C 88,57, H 11,43. Gef. C 88,84, H 11,36.

1-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-cyclopenten (**2 c**)

In eine *Grignard*-Lösung aus 2,3 g Mg und 10,9 g Äthylbromid in 100 ml absol. Äther wurden 9,2 g 1-Äthynyl-cyclopenten (**2 a**)*, gelöst in 50 ml absol. Äther, getropft, 2 Stdn. gekocht, zum Reaktionsgemisch eine Lösung von 27,9 g Tritylchlorid in 250 ml absol. Äther zugetropft und anschließend 18 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser zersetzt, die org. Phase mit 0,5N-HCl, gesätt. NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. 28,5 g farblose Kristalle; Schmp. (aus Essigester) 133—135°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}$. Ber. C 93,37, H 6,63. Gef. C 93,08, H 6,76.

* Die Umlagerung von Alkynylepoxiden zu Alkynylketonen mit Säuren ist von *Perveev*⁵ beschrieben worden.

1-(1-Octynyl)-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (3 a)

Eine Lösung von 40,0 g **2 b** in 300 ml absol. CHCl_3 wurde bei $0-3^\circ$ mit 195 ml einer 1,17*M*-Lösung von Monoperphthalsäure in absol. Äther 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, eingedampft und über eine 1 m lange *Vigreux*-Kolonne destilliert. 35,1 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit, $\text{Sdp.}_{1.5} 107-108^\circ$, $n_D^{20} = 1,4761$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 81,20, H 10,48. Gef. C 81,49, H 10,71.

1-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (3 b)

30,0 g **2 c** wurden in 400 ml absol. CHCl_3 gelöst, 98 ml einer 1,13*M*-Lösung von Monoperphthalsäure in absol. Äther bei Zimmertemp. zugefügt und durch Kühlung mit H_2O die Temp. unter 25° gehalten. Nach 7 Stdn. wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung entsäuert, die org. Phase mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. 26,8 g farblose Kristalle; Schmp. (aus Cyclohexan) $153-155^\circ$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 89,11, H 6,33. Gef. C 89,02, H 6,51.

2-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-2-cyclopenten-1-ol (4)

10,0 g **3 b** wurden in 100 ml absol. CHCl_3 gelöst, bei $0-5^\circ$ 26 ml einer 1,1*N*-äther. HCl zugefügt und danach 30 Min. bei Zimmertemp. belassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. 5,57 g farblose Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. $155-160^\circ$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 89,11, H 6,33. Gef. C 88,88, H 6,43.

IR (0,5proz. in CHCl_3): $\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OH}$), $-\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung nicht angeregt.

2-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-cyclopentanon (5)

Methode a):

Die bei der Isolierung von **7** nach Methode a) erhaltenen Mutterlaugen wurden eingedampft und, in Benzol gelöst, über eine Säule ($200 \times 20 \text{ mm}$) mit Kieselgel 60 (Fa. Merck), Korngröße $0,063-0,200 \text{ mm}$, Benzol als Eluens, chromatographiert. Als erste Fraktion wurden 0,1 g **5** erhalten. Aus Essigester farblose, dicke Prismen, Schmp. $135-137^\circ$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 89,11, H 6,33. Gef. C 88,98, H 6,63.

Methode b):

2,5 g **3 b** wurden in 50 ml CHCl_3 gelöst, mit 50 ml 50proz. (*V/V*) HClO_4 5 Min. kräftig geschüttelt, die org. Phase mit H_2O und gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus Essigester 1,9 g farblose Kristalle, Schmp. $135-137^\circ$, deren IR-Spektrum identisch mit dem nach Methode a) gewonnenen **5** war.

IR (0,5proz. in CHCl_3): $\nu = 1760 \text{ cm}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{O}$).

$^1\text{H-NMR}$ (20proz. in CDCl_3): $\delta = 7,25$ (S, 15 H, *Ar-H*), etwa 3,3—2,9 (M, 1 H, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}$), etwa 2,6—1,7 ppm (M, 6 H, $-\text{CH}_2-$).

2-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-2-cyclopenten-1-on (6)

3,40 g **4** wurden in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter heftigem Rühren bei $0-3^\circ$ eine Lösung von 1,33 g CrO_3 in 20 ml 25proz. H_2SO_4 innerhalb von 40 Min. zugetropft, die org. Phase abgetrennt, zuerst 5mal mit 100 ml H_2O , dann mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Aus Essigester 1,75 g farblose Kristalle, Schmp. $155-156^\circ$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 89,62, H 5,79. Gef. C 89,63, H 5,88.

IR (10proz. in CCl_4): $\nu = 2220$ und 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).
 $^1\text{H-NMR}$ (25proz. in CDCl_3): $\delta = 7,75$ (T, 1 H, $J = 3$ Hz, $-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), $7,25$ (S, 15 H, *Ar*-H), etwa $2,7-2,2$ ppm (M, 4 H, $-\text{CH}_2-$).

cis- oder trans-2-(1-Chlor-3,3,3-triphenyl-1-propenyl)-cyclopentanon (7)

Methode a):

Die bei der Kristallisation von **4** aus Cyclohexan erhaltenen Mutterlaugen wurden eingedampft und der Rückstand aus Essigester mehrfach umkristallisiert. 0,4 g farblose Kristalle, Schmp. $217-218^\circ$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClO}$. Ber. C 80,71, H 5,99. Gef. C 80,72, H 6,08.

Methode b):

0,3 g **5** wurden in 5 ml absol. CHCl_3 mit 10 ml 1,0N-äther. HCl 20 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen, mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. 0,38 g farblose Kristalle; Schmp. (aus Essigester) $217-218^\circ$. Ihr IR-Spektrum war identisch mit dem des nach Methode a) gewonnenen **7**.

IR (0,4proz. in KBr): $\nu = 1750\text{ cm}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{O}$).

$^1\text{H-NMR}$ (20proz. in CDCl_3): $\delta = 7,25$ (S, 15 H, *Ar*-H), $7,00$ (S, 1 H, $\text{CCl}=\text{CH}$), etwa $2,9-2,5$ (M, 1 H, $=\text{CCl}-\text{CH}-\text{CH}_2$), etwa $2,4-1,0$ ppm (M, 6 H, $-\text{CH}_2-$).

1-(1-Octynyl)-cyclopentanol (8)

Zu einer Grignard-Lösung aus 14,0 g Mg und 65,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in 250 ml absol. Äther wurden 66,1 g 1-Octyn, gelöst in 100 ml absol. Äther, getropft, 2 Stdn. gekocht, bei Zimmertemp. 42,0 g Cyclopentanon zugetropft, 15 Min. bei Zimmertemp. gerührt, dann 2 Stdn. gekocht. Nach Gießen auf gesätt. NH_4Cl -Lösung wurde in Äther aufgenommen, die Ätherphase mehrfach mit H_2O geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, eingedampft und der Rückstand über eine 1 m lange Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp.₂ $115-116^\circ$, 68,3 g einer farblosen Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1,4758$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 80,35, H 11,41. Gef. C 80,89, H 11,63.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. J. Zak im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt. Die IR-Spektren wurden mittels eines Perkin-Elmer 377 Spektrometers, die NMR-Spektren mit einem Gerät Perkin-Elmer R 12A aufgenommen.

Abkürzungen: S = Singulett, T = Triplett, M = Multiplett. Zur Beschreibung der IR-Spektren sind nur die wichtigsten und eindeutig zuordenbaren Banden angeführt.

Literatur

- ¹ E. Dane, O. Höss, K. Eder, J. Schmitt und O. Schön, Ann. Chem. **536**, 183 (1938).
- ² M. F. Ansell und J. W. Ducker, J. Chem. Soc. **1959**, 329.
- ³ H. H. Inhoffen und H. Krämer, Chem. Ber. **87**, 488 (1954).
- ⁴ I. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. **1949**, 1829.
- ⁵ F. Ya. Perveev, Vestnik Leningrad Univ., Ser. Mat., Fiz. i Khim. No. 2. **10**, No. 5, 145 (1955); Chem. Abstr. **49**, 13 962 (1955).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. K. Eichinger
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich