

Untersuchungen über die Bildung von 2-Acylicyclopentanonen aus 1-(1-Äthynyl)-cyclopenten und Perameisensäure

Von

Karl Eichinger

Abteilung für Analytische Chemie, Institut für Organische Chemie,
Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 6. Mai 1976)

Investigations of the Formation of 2-Acylcyclopentanones from 1-(1-Ethynyl)-cyclopentenes and Performic Acid

The reaction of **1 a** with H_2O_2 in $HCOOH$ yielded 37% **4 a** and 15% **3 a**. **1 c** reacted under similar conditions to **4 c** (29%), **3 b** (12%) and **3 c** (22%). **1 b** was less reactive towards H_2O_2 in $HCOOH$ due to its low solubility in $HCOOH$; **4 b** was isolated with 6% yield, 69% **1 b** remained unchanged.

Under conditions of epoxide hydrolysis and catalysis of the *Rupe* rearrangement, the epoxides **2 a** and **2 b** yielded 37% **4 a** and 30% **4 b**, resp.

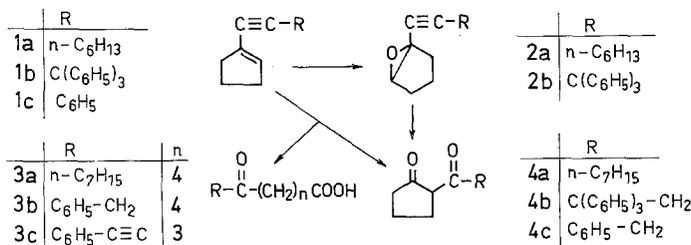
Based upon these experimental results, mechanisms for the observed reactions are proposed.

In Fortsetzung von Arbeiten über 1-(1-Äthynyl)-cyclopentene wurden deren Reaktionen mit Perameisensäure, unter für die *trans*-Hydroxylierung von Olefinen und konj. Enynen üblichen Bedingungen^{1, 2}, am Beispiel der Enyne **1 a**, **1 b** und **1 c** untersucht.

1 a und **1 b** sind in einer früheren Arbeit³ beschrieben worden, **1 c** konnte durch Dehydratisierung von nach *Venus-Danilova* und *Gorelik*⁴ dargestelltem 1-Phenyläthynylcyclopentanol erhalten werden. (**1 c** wurde als Ausgangsmaterial für Synthesen von *Vo Quang* und *Vo Quang*⁵ zwar verwendet, die Autoren geben aber keine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von **1 c** an.)

Bei der analytischen Verfolgung der Umsetzungen von **1 a**, **1 b** oder **1 c** mit H_2O_2 in $HCOOH$, entsprechend den von *Raphael*² angegebenen Bedingungen, wurde jeweils ein Reaktionsprodukt (**4 a**, **4 b** bzw. **4 c**) bemerkt, das mit methanolischer $FeCl_3$ -Lösung eine blauviolette Färbung gab. Die IR-Spektren und Elementaranalysenwerte dieser Verbindungen waren mit den Strukturen der 1,3-Diketone **4 a**,

4 b bzw. **4 c** vereinbar. Zur weiteren Sicherung ihrer Strukturen wurden **4 a** auch nach einer Vorschrift von *Stork et al.*⁶ **4 b** und **4 c** aus 1-(1-Cyclopenten-1-yl)-morpholin und 3,3,3-Triphenylpropionsäurechlorid bzw. Phenyllessigsäurechlorid dargestellt.



Bei der näheren Untersuchung der Reaktionen von **1 a**, **1 b** und **1 c** mit H₂O₂ in HCOOH wurde, um mögliche Nebenreaktionen so gering wie möglich zu halten, H₂O₂ so langsam zugegeben, daß stets nur wenig überschüssiges Peroxid vorhanden war; nach Erhitzen auf 65–70°, bis dünn-schichtchromatographisch keine weitere Zunahme an 1,3-Diketone festgestellt werden konnte, wurden 37% **4 a**, 6% **4 b** und 29% **4 c** isoliert. Die geringe Ausbeute an **4 b** ist auf die sehr schlechte Löslichkeit von **1 b** in HCOOH zurückzuführen; auch unter den günstigsten untersuchten Reaktionsbedingungen wurden etwa 70% **1 b** zurückgewonnen.

Aus den Reaktionsgemischen der Reaktion **1 a** → **4 a** wurde weiters die Ketosäure **3 a** mit 15% Ausbeute isoliert, welche zum Strukturbeweis auch nach *Stork et al.*⁶ aus **4 a** dargestellt wurde. Bei der Reaktion **1 c** → **4 c** entstanden zwei Carbonsäuren als Nebenprodukte: **3 b** (12% Ausb.) und **3 c** (22% Ausb.). Die Struktur von **3 c** war durch seine IR- und ¹H-NMR-Spektren, jene von **3 b** durch Spaltung von **4 c** mit NaOH bestimmbar*.

Die Bildung von **4 a** aus **1 a**, **4 b** aus **1 b** und von **4 c** aus **1 c** ist erklärbar, wenn man annimmt, daß *trans*-2-Hydroxy-1-(1-äthynyl)-cyclopentanoole bzw. deren Formiate aus den Enynen und Perameisensäure (vgl. *Raphael*²) entstehen, und daß eine anschließende *Rupe*-Umlagerung der Äthynylglycole zu einer Enolform der 1,3-Diketone führen kann.

Eine Stützung dieser Auffassung konnte in dem Ergebnis gefunden werden, daß das für die Hydrolyse von Epoxiden zu Glycolen geeignete und die *Rupe*-Umlagerung von Äthynylcarbinolen (nach *Neuman*¹¹ sowie *Apparu* und *Glénat*¹²) katalysierende siedende Gemisch aus Eisessig, Wasser und einem sauren Ionentauscher, bei Reaktion mit

* Andere Synthesewege zu **3 b** sind von *Ivanov et al.*⁹ und von *House* und *Wasson*¹⁰ beschrieben worden.

2 a bzw. **2 b**, deren Darstellung bereits beschrieben wurde³, ebenfalls zu **4 a** (37% Ausb.) bzw. **4 b** (30% Ausb.) führte. Die IR-Spektren der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen **4 a** bzw. **4 b** waren identisch. Von den als Nebenprodukte isolierten Ketocarbonsäuren sind die Bildungsreaktionen von **3 a** bzw. **3 b** als säurekatalysierte Spaltungen von **4 a** bzw. **4 c***, jene von **3 c** durch Glycolspaltung des als Zwischenprodukt angenommenen *trans*-1-Hydroxy-1-phenyläthynylcyclopentanol, mit nachfolgender Oxydation des Spaltproduktes durch Peroxid, interpretierbar.

Experimenteller Teil

1-Cyclopenten-1-yläthynylbenzol (**1 c**)

130 g 1-Phenyläthynylcyclopentanol wurden in 140 ml absol. Pyridin gelöst, eine Mischung von 45 ml absol. Pyridin und 45 ml POCl₃ unter Rühren zugetropft und 4 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach Gießen auf Eis wurde mit NaCl gesättigt, mit Äther extrahiert, die org. Phase mit gesätt. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und unter N₂ destilliert. (Sdp.₂ 111°); 83 g farblose Kristalle, Schmp. 34—35°. Zur Analyse wurde noch zweimal im Kugelrohr vakuumdestilliert.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92,81, H 7,19. Gef. C 92,83, H 7,46.

6-Oxo-tridecansäure (**3 a**)

Die bei der Darstellung von **4 a** aus **1 a** erhaltenen NaHCO₃-Extrakte wurden angesäuert, mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Aus Petroläther 11,8 g farbl. Kristalle, Schmp. 66—67° (Lit. ⁸: Schmp. 67,0—67,5°).

6-Oxo-7-phenyl-heptansäure (**3 b**) aus **1 c**

Die Essigester-Mutterlaugen von **3 c** wurden auf —10° gekühlt, von Ndsch. abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Aus Benzol—Cyclohexan (1 : 1, V : V) 8,4 g farbl. Nadeln, Schmp. 54—55° (Schmp. für **3 b** nach *Ivanov et al.*⁹: 50—52°, nach *House und Wasson*¹⁰: 51—53°).

¹H-NMR (10proz. in CDCl₃): δ = 11,65 (S, 1 H, COOH), 7,20 (S, 5 H, ar-H), 3,55 (S, 2 H, COCH₂C₆H₅), 2,60—2,00 (M, 4 H, CH₂CH₂COOH und COCH₂CH₂), 1,80—1,35 (M, 4 H, CH₂(CH₂)₂CH₂) ppm.

3 b aus **4 c**

5,0 g **4 c** wurden mit 150 ml 20proz. NaOH und 50 ml Äthanol 1,5 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt, mit konz. HCl angesäuert, mit Äther extrahiert, die Extrakte mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Aus Benzol—Cyclohexan (1 : 1, V : V) 3,4 g farbl. Nadeln, Schmp. 54—55°, nach IR-Spektrum identisch mit aus **1 c** erhaltenem **3 b**.

* Die säurekatalysierte Spaltung von 1,3-Diketonen wird z. B. von *Adkins et al.*¹³ beschrieben.

5-Oxo-7-phenyl-6-heptynsäure (3 c) aus 1 c

Die bei der Reaktion von **1 c** zu **4 c** erhaltenen NaHCO_3 -Extrakte wurden angesäuert, mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus Essigester 15,3 g schwachbräunliche Nadeln, Schmp. 112—113°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 72,21, H 5,59. Gef. C 72,10, H 5,81.

$^1\text{H-NMR}$ (10proz. in CDCl_3): $\delta = 11,60$ (S, 1 H, COOH), 7,80—7,10 (M, 5 H, ar-H), 2,90—1,50 [M, 6 H, $(\text{CH}_2)_3$] ppm.

IR (0,2proz. [G/G] in KBr): $\nu = 2200$ ($\text{C}\equiv\text{CCO}$), 1700, 1660, 1290, 1100, 1040, 770, 690 cm^{-1} .

1-(2-Oxocyclopentyl)-1-octanon (4 a) aus 1 a

Zu 70,5 g **1 a** in 400 ml 98proz. HCOOH wurden unter kräftigem Rühren 45 ml 30proz. H_2O_2 während 3,5 Stdn. bei 30—35° zutropft und weitere 2 Stdn. bei 30—35° belassen. Nach 3stdg. Erwärmen auf 65—70° wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung erschöpfend extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert (Sdp._{0,6} 125—127°). 26,0 g gelbliches Öl, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4110$. (Stork et al.⁶ fanden für **4 a** den Sdp._{0,4} 108 bis 116°.)

IR (ohne Lösungsmittel): $\nu = 3420$ (sehr breit), 2960, 2940, 2860, 2240, 1740, 1710, 1655, 1380, 1235, 1095, 980 cm^{-1} .

Di-(4-nitrophenylhydrazon) von **4 a**: aus Äthanol gelbe Kristalle, Schmp. 186—187°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4$. Ber. C 62,48, H 6,71, N 17,49.
Gef. C 62,36, H 6,70, N 17,36.

4 a aus 2 a

20,0 g **2 a** wurden mit 4 ml H_2O , 40 ml Eisessig und 8 g mit 2N- H_2SO_4 gewaschenem Ionentauscher Dowex 50-X 2 60 Min. gekocht, mit Äther verdünnt, filtriert, das Filtrat mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert. 7,1 g gelbliches Öl, Sdp._{0,6} 124—126°. (Nach IR-Spektrum identisch mit nach Stork et al.⁶ gewonnenem **4 a**.)

2-(3,3-Triphenylpropionyl)-cyclopentanon (4 b) aus 1 b

8,35 g **1 b** wurden in 40 ml 98proz. HCOOH unter kräftigem Rühren suspendiert, bei 45° 2,8 ml 30proz. H_2O_2 während 5 Stdn. zugefügt, 4 Stdn. auf 65—70° erwärmt, eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit überschüss. 2N-NaOH geschüttelt. Der Kristallbrei wurde mit Äther (Lösung *A*) gewaschen, mit 2N-HCl und Äther bis zur völligen Lösung geschüttelt, die Ätherphase abgetrennt, mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung entsäuert, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus Benzol 0,57 g farblose Kristalle, Schmp. 132—133°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 84,75, H 6,57. Gef. C 84,92, H 6,62.

$^1\text{H-NMR}$ (10proz. in CDCl_3): $\delta = 13,40$ (S, $\frac{1}{3}$ H, COC=COH), 7,20 (S, 15 H, ar-H), 3,92 (S, $\frac{2}{3}$ H, COCHCO), 3,45 [S, 2 H, $\text{COCH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 2,35—1,10 [M, 6 H, $(\text{CH}_2)_3$] ppm.

IR (0,2proz. [G/G] in KBr): $\nu = 3090, 3060, 3030, 3020, 2965, 1655, 1610, 1490, 1445, 1380, 1225, 710, 700 \text{ cm}^{-1}$.

Aus den Ätherlösungen **Ä** wurden nach Eindampfen und Kristallisieren aus Essigester 5,8 g **1 b** zurückgewonnen.

4 b aus 2 b

10,0 g **2 b** wurden mit 4 ml H₂O, 40 ml Eisessig und 8 g mit 2N-H₂SO₄ gewaschenem Ionentauscher Dowex 50-X 2 60 Min. gekocht, mit Äther verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde mit überschüss. 2N-NaOH geschüttelt, der Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die Kristalle wurden mit 2N-HCl und Äther geschüttelt, bis alles gelöst war, die Ätherphasen mit gesätt. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Aus Benzol 3,1 g farblose Kristalle, Schmp. 132—133°, nach IR-Spektrum identisch mit aus **1 b** erhaltenem **4 b**.

4 b durch Enaminacylierung

Ansatz: 1,53 g 4-(1-Cyclopenten-1-yl)-morpholin, 1,7 ml absol. Et₃N, 3,85 g 3,3,3-Triphenylpropionsäurechlorid⁷, gelöst in 20 ml absol. Benzol, 25 ml absol. Benzol. Reaktion und Aufarbeitung wie bei der Bildung von **4 c** durch Enaminacylierung beschrieben, jedoch wurden die getrockneten Benzollösungen von **4 b** eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. 2,54 g farblose Kristalle, Schmp. 132—133°, nach IR-Spektrum identisch mit aus **1 b** erhaltenem **4 b**.

2-Phenylacetylcyclopentanon (**4 c**) aus **1 c**

Zu 64,4 g **1 c** in 385 ml 98proz. HCOOH wurden unter kräftigem Rühren 45 ml 30proz. H₂O₂ bei 30—35° innerhalb von 6,5 Stdn. zugetropft, anschließend 4 Stdn. auf 65—70° erwärmt, im Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit gesätt. NaHCO₃-Lösung erschöpfend extrahiert, die Ätherphase mit Na₂SO₄ getrocknet und über eine 30 cm lange Vigreuxkolonne fraktioniert. 18,5 g gelbliches Öl, Sdp.₁ 141—144°.

Zur Analyse wurde nochmals kugelrohrdestilliert: $n_D^{20} = 1,5619$.

C₁₃H₁₄O₂. Ber. C 77,20, H 6,98. Gef. C 77,07, H 7,10.

¹H-NMR (10proz. in CDCl₃): $\delta = 13,35$ (S, $\frac{1}{3}$ H, COC=COH), 7,20 (S, 5 H, ar-H), 3,72 (S, $\frac{2}{3}$ H, COCHCO), 3,40 (S, 2 H, COCH₂C₆H₅), 2,50 bis 1,35 [M, 6 H, (CH₂)₃] ppm.

IR (ohne Lösungsmittel): $\nu = 3080, 3025, 2960, 1740, 1710, 1655, 1610, 1595, 1230, 720, 700 \text{ cm}^{-1}$.

Di-(4-nitrophenylhydrazon) von **4 c**: aus Essigester gelbe Kristalle, Schmp. 200—210° (Zers.).

C₂₅H₂₄N₆O₄. Ber. C 63,55, H 5,12, N 17,79.
Gef. C 63,60, H 5,26, N 17,76.

4 c durch Enaminacylierung

Zu 39,1 g 4-(1-Cyclopenten-1-yl)-morpholin, 550 ml absol. Benzol und 42 ml absol. Et₃N wurden 47,3 g Phenyllessigsäurechlorid⁸ bei 35—38° unter Rühren zugetropft, 24 Stdn. bei Raumtemp. belassen, nach Zugabe von 300 ml 20proz. HCl 2 Stdn. unter Rühren gekocht, die org. Phase abgetrennt,

diese mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. 52,3 g gelbliches Öl, Sdp.₁ 141—143°, nach IR-Spektrum identisch mit aus **1 c** erhaltenem **4 c**.

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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Gerät Perkin-Elmer R 12 A aufgenommen.

Abkürzungen: S = Singulett, M = Multiplett.

Literatur

- ¹ D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley und J. T. Scanlan, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1786 (1945).
- ² R. A. Raphael, J. Chem. Soc. **1949**, 44.
- ³ K. Eichinger, Mh. Chem. **106**, 1213 (1975).
- ⁴ E. D. Venus-Danilova und M. V. Gorelik, Zhur. Obshechi Khim. **23**, 1139 (1953); Chem. Abstr. **47**, 12211 a (1953).
- ⁵ L. Vo Quang und Y. Vo Quang, C. R. hebdom. Sé. Acad. Sci. **C 1974**, 915.
- ⁶ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landsmann, J. Szmuszkowicz und R. Terrel, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 207 (1963).
- ⁷ L. Hellermann, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1735 (1927).
- ⁸ K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2271 (1920).
- ⁹ D. Ivanov, N. Marecov und E. Zidarov, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. **15**, 487 (1962); Chem. Abstr. **59**, 3823 b (1963).
- ¹⁰ H. O. House und R. L. Wasson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4394 (1956).
- ¹¹ M. S. Newman, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4740 (1953).
- ¹² M. Apparu und R. Glénat, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 1106.
- ¹³ H. Adkins, W. Kutz und D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3212 (1930).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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