



Doctoral Thesis

## Zur basenkatalysierten Aetherbildung durch nucleophile Addition an isolierte C,C-Doppelbindungen

**Author(s):**

Pfund, Rolland A.

**Publication Date:**

1980

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000227512> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 6705

Zur basenkatalysierten Aetherbildung durch nucleophile Addition  
an isolierte C,C-Doppelbindungen

---

Abhandlung zur Erlangung des Titels eines  
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zuerich

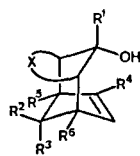
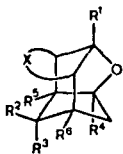
vorgelegt von  
Rolland A. Pfund  
Dipl. Chem. ETH  
geboren am 6. Februar 1947  
von Lenk im Simmental BE

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. O. Jeger, Referent  
PD Dr. C. Ganter, Korreferent

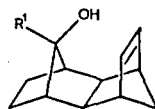
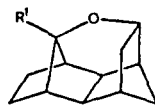
Zürich 1980

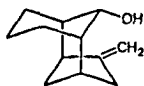
## C. KURZFASSUNG

Olefinalkohole der Typen A und B cyclisieren unter basischen Bedingungen (in wässriger NaOH/CH<sub>3</sub>OH 1:1 und/oder t-BuOK/t-BuOH) zu den entsprechenden Aethern der Typen C bzw. D. Es erfolgt somit jeweils nucleophiler Angriff eines Alkoholatsauerstoffs an der benachbarten C,C-Doppelbindung, obwohl diese keine elektronenziehende Gruppe trägt. Das ungewöhnliche Verhalten dieser Alkohole ist in erster Linie eine Folge sterischer Kompression. Die Alkohole 14 (Typ A, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=R<sup>6</sup>=H, X= CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) und 21 (Typ B, R<sup>1</sup>=H), die Standardvertreter der beiden Typen, reagieren ungefähr gleich rasch. Die sterische Kompression und damit die Cyclisationsgeschwindigkeit in basischem Milieu ist in allen diesbezüglichen Vergleichspaaren grösser mit R<sup>1</sup>=Alkyl versus H sowie bei Vertretern des Typ's A mit X= CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> versus CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>.

AC

- R<sup>1</sup> : H ; CH<sub>3</sub> ; n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> : H, H ; OCH<sub>3</sub>, H ; O  
 R<sup>4</sup> : H ; CH<sub>3</sub>  
 R<sup>5</sup> : H ; CH<sub>3</sub>  
 R<sup>6</sup> : H ; CH<sub>3</sub>  
 X : CH=CH ; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> ;  
 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

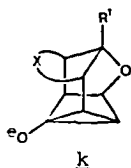
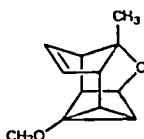
BD

20

Wie entsprechende Experimente ausgehend von den Alkoholen 16 (Typ A,  $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$ ,  $X=CH_2-CH_2-CH_2$ ), 19 (Typ A,  $R^4=CH_3$ ,  $R^1=R^2=R^3=R^5=R^6=H$ ,  $X=CH_2-CH_2-CH_2$ ) und 20 gezeigt haben, erfolgt Cyclisation bevorzugt über ein primäres versus sekundäres versus tertiäres Carbanion: a) 20 cyclisiert bedeutend rascher als die entsprechenden Analoga 16 und 19 mit endocyclischer Doppelbindung; b) die Cyclisierung von 19 verläuft zur Hauptsache (oder ausschliesslich) über vorgängige Isomerisierung der Doppelbindung in die exocyclische Lage ( $\rightarrow$  20 bzw. korrespondierendes Alkoholat); c) bei der Cyclisierung von 19 wird kein Produkt resultierend aus Ringschluss zum weniger substituierten C-Atom der Doppelbindung von 19 gebildet.

Bei allen Cyclisationsexperimenten in deuterierten Lösungsmitteln ist stereoselektive trans-Addition an die jeweilige C,C-Doppelbindung beobachtet worden.

In den Alkoholen des Typ's A mit  $R^2, R^3=O$  und, in geringerem Mass, in solchen mit  $R^2=OCH_3$ ,  $R^3=H$  ist Homokonjugation ein die basenkatalysierte Cyclisierung stark beschleunigender Faktor. Mit  $R^2, R^3=O$  verläuft die Bildung der entsprechenden Aether c über ein Homoenolat k als Zwischenprodukt. In einem Fall konnte ein solches als Homoenoläther 62 abgefangen werden.

k62

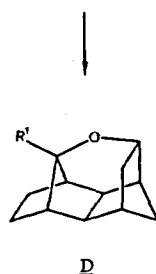
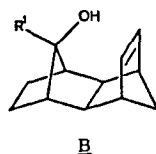
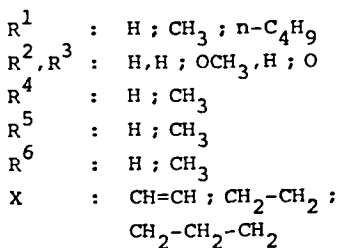
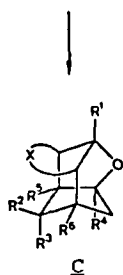
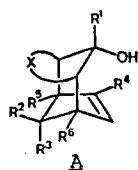
Besondere Beachtung ist auch der Homoketonisierung von 62 und k geschenkt worden. Säurekatalysierte Hydrolyse von 62 verläuft regioselectiv, hingegen ohne jegliche Stereoselektivität. Unter basischen Bedingungen ist für die Homoketonisierung von k volle Regio- und Stereoselektivität (Retention) beobachtet worden;

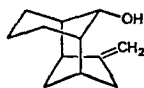
und zwar sowohl ausgehend von entsprechenden Ketoolefinalkoholen A als auch ausgehend von Ketoäthern C.

Kristallstrukturen von 7 Olefinalkoholen der Typen A und B bzw. deren p-Nitrobenzoaten sind ermittelt worden. Sie zeigen als Folge sterischer Kompression zwischen Hydroxylgruppe und benachbarter C,C-Doppelbindung z.T. starke Winkeldeformationen. Im Kristall von 9 (Typ A,  $R^1 = n-C_4H_9$ ,  $R^2, R^3 = O$ ,  $R^4 = R^5 = R^6 = H$ ,  $X = CH=CH$ ) sind die Hydroxylwasserstoffe ungeordnet. In 50% der Moleküle sind sie zur benachbarten Doppelbindung hin orientiert. In Lösung ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ ) liegen alle untersuchten Olefinalkohole ausschliesslich intramolekular gebunden vor. In den IR.-Spektren erscheint daher jeweils nur eine einzige, konzentrationsunabhängige OH-Streckschwingung, und in den  $^1H$ -NMR.-Spektren zeigen die Hydroxyl-H-Kerne konzentrationsunabhängige Signale mit charakteristischen Kopplungskonstanten  $^3J = 11 - 13$  Hz in den sekundären und  $^4J = 1,5 - 2$  Hz in den tertiären Alkoholen.

ABSTRACT

Under basic conditions (aq. NaOH/CH<sub>3</sub>OH 1:1 and/or t-BuOK/t-BuOH) olefinic alcohols of the types A and B cyclize to the corresponding ethers C and D, respectively. This means that nucleophilic attack of an alkoxide ion on a C,C double bond occurs although the latter is not bearing an electron-withdrawing group. The uncommon behaviour of these alcohols is mainly due to steric compression. Alcohols 14 (type A, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=R<sup>6</sup>=H, X=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) and 21 (type B, R<sup>1</sup>=H), the main representatives of the two types, react at a similar rate. Steric compression is stronger in compounds with R<sup>1</sup>=alkyl versus H as well as in compounds of type A with X=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> versus CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>.

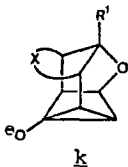
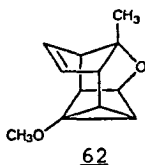


20

Experiments starting from alcohols 16 (type A,  $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$ ,  $X=CH_2-CH_2-CH_2$ ), 19 (type A,  $R^4=CH_3$ ,  $R^1=R^2=R^3=R^5=R^6=H$ ,  $X=CH_2-CH_2-CH_2$ ) and 20 have shown that cyclization proceeds preferentially through a primary versus a secondary versus a tertiary carbanion: a) 20 cyclizes at a much higher rate than its corresponding analogues 16 and 19 with endocyclic double bonds; b) cyclization of 19 proceeds mainly (or exclusively) through an isomerized species (20 or corresponding alkoxide, respectively; c) during cyclization of 19 no product resulting from ring closure to the less substituted olefinic carbon atom of 19 is formed.

With all cyclization experiments in deuteriated solvents stereoselective trans-addition to the double bonds has been observed.

In alcohols of type A with  $R^2, R^3=O$  and, to a lesser extent, with  $R^2=OCH_3$ ,  $R^3=H$  homoconjugation is a factor that strongly enhances the rate of base-catalyzed ether formation. With  $R^2, R^3=O$  cyclization to the corresponding ethers C proceeds through a homoenolate k. In one case such a species could be trapped as the methyl ether 62. Special attention has also

k62

been given to the homoketonization of 62 and k, respectively. Ring opening of 62 under acidic conditions occurs regioselectively, however non-stereoselectively. Full regio- and stereoselectivity (retention) is observed for the base-catalyzed homoketonization of k when starting from the unsaturated keto alcohols A as well as from the keto ethers C.

Crystal structures of 7 olefinic alcohols of the types A and B and their p-nitrobenzoates, respectively, have been determined. As a result of steric compression they partly show strong angle deformations. In the crystal of 9 (type A,  $R^1=n-C_4H_9$ ,  $R^2, R^3=O$ ,  $R^4=R^5=R^6=H$ ,  $X=CH=CH$ ) the hydroxyl hydrogens are disordered. In 50% of the molecules they point towards the neighbouring C,C double bond. In solution ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ ) all alcohols of the types A and B are exclusively intramolecularly bonded. In their IR. spectra one single, concentration independent OH stretching vibration band is observed and in the  $^1H$ -NMR. spectra the hydroxyl hydrogens show concentration independent signals with characteristic coupling constants  $^3J = 11 - 13$  Hz in the secondary and  $^4J = 1,5 - 2$  Hz in the tertiary alcohols.