

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XXVIII¹⁾

Solvolyse von 2-Methyl-2-tosyloxymethyl-1-tetralon

Klaus-Dieter Klinkmüller²⁾, Helga Marschall und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 2. Juli 1974

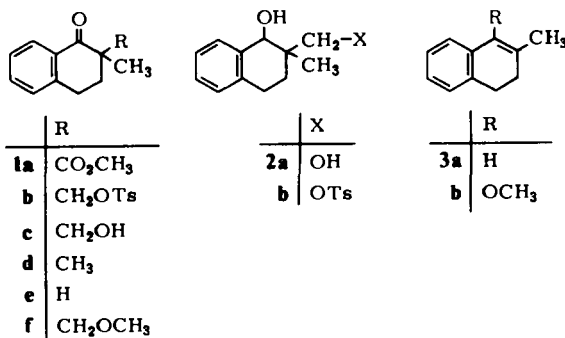
Das Tosyloxy-keton **1b** liefert bei der Umsetzung mit NaOCH₃ in Dioxan sechs Produkte, die Ketone **1c–f**, den Enoläther **3b** und den Kohlenwasserstoff **3a**. Der Mechanismus wird diskutiert.

Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative Substituents in the β -Position, XXVIII¹⁾

Solvolysis of 2-Methyl-2-tosyloxymethyl-1-tetralone

The tosyloxy ketone **1b** reacts with NaOCH₃ in dioxane to give six products, the ketones **1c–f**, the enol ether **3b**, and the hydrocarbon **3a**. The mechanism is discussed.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Solvolysen von „Benzo“-2-Tosyloxy-methyl-3-cyclohexen-1-onen¹⁾ erschien es interessant, ein ähnlich gebautes Tosyloxy-keton, das nicht zur Enolisierung befähigt ist, zu solvolysieren. Dazu stellten wir aus 1-Tetralon durch Oxalester-Kondensation und Methylierung den Ketoester **1a**³⁾ dar, der mit LiAlH₄ zum Diol **2a** reduziert, selektiv tosyliert (\rightarrow **2b**) und schließlich zum Tosyloxy-keton **1b** oxidiert wurde.



¹⁾ XXVII. Mitteil.: K.-D. Klinkmüller, H. Marschall und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 191 (1975), vorstehend.

²⁾ K.-D. Klinkmüller, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1972.

³⁾ W. E. Bachmann und D. C. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 63, 598 (1941).

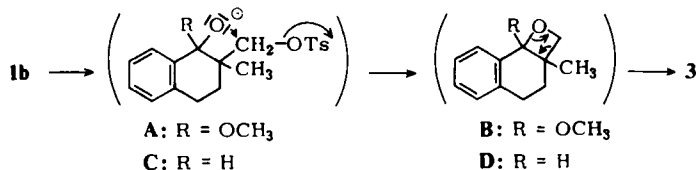
Unter den Solvolysebedingungen der voranstehend¹⁾ beschriebenen Ketone (Erhitzen in wäßrig-methanolischer Natronlauge) reagierte **1b** überhaupt nicht. Auch nach 48 h war nur Ausgangsmaterial nachzuweisen. Mit Natriummethylat in wasserfreiem Dioxan wurden dagegen nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß sechs Produkte gebildet, die durch säulenchromatographische Vortrennung und präparativ gaschromatographische Feintrennung rein erhalten wurden. Es wurden isoliert: Die vier Ketone **1c** (37%), **1d** (16%), **1e** (9%) und **1f** (4%), der Enoläther **3b** (14%) und der Kohlenwasserstoff **3a** (6%).

Die Konstitutionen gingen eindeutig aus den spektroskopischen Daten hervor. Zusätzlich wurden einige chemische Beweise herangezogen. **1e** und **3a** wurden auf unabhängigem Wege⁴⁾ synthetisiert. Durch saure Hydrolyse von **3b** entstand **1e**; die Tosylierung von **1c** führte zum Ausgangsprodukt **1b**.

Zum Mechanismus

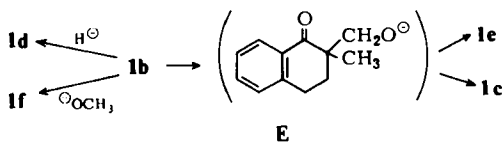
Vier Wege sind im Reaktionsverlauf denkbar, die die Produkte erklären:

1. Der Angriff des Nucleophils $^{\ominus}\text{OCH}_3$ auf die Carbonylgruppe führt zu einer Zwischenstufe **A** mit Alkoxyolat-Struktur, aus der durch innermolekulare, nucleophile Substitution der Tosylatrest unter Bildung eines Alkoxyoxetans **B** verdrängt wird. Von diesen Verbindungstypen ist bekannt, daß sie leicht Formaldehyd zum Enoläther abspalten⁵⁾ (\rightarrow **3b**).



2. Hydridübertragung aus dem im Reaktionsgemisch vorhandenen System CH₂O/ $^{\ominus}\text{OCH}_3$ (Cannizzaro-Reaktion) auf **1b** führt über das Alkoholat **C**⁵⁾ zum Oxetan **D**, das wieder Formaldehyd abspalten kann (\rightarrow **3a**).

3. Nucleophile Substitution von **1b** durch H^{\ominus} führt zu **1d** bzw. durch $^{\ominus}\text{OCH}_3$ zu **1f**.



4. Durch O–S-Spaltung^{6,7)} von **1b** wird das Alkoholat **E** gebildet, das entweder Retroaldolspaltung (\rightarrow **1e**) oder Hydrolyse eingehen kann. Jedoch kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß **1e** auch durch teilweise Hydrolyse des Enoläthers **3b** während der Aufarbeitung oder Trennung des Reaktionsgemisches entsteht.

⁴⁾ A. P. G. Kienboom und H. Van Bekkum, *Synthesis* **1970**, 476.

⁵⁾ F. Nerdel, D. Frank, H.-J. Lengert und P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **101**, 1850 (1968).

⁶⁾ R. L. Burwell, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1462 (1952).

⁷⁾ W. Hüchel und M. Hanack, *Angew. Chem.* **79**, 555 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 534 (1967).

Daß keine Fragmentierungsprodukte gefunden werden, steht im Einklang mit früheren Beobachtungen^{5,8)}, wonach 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanone bei Solvolysen nur zu wenigen Prozenten fragmentieren. Im Falle von **1b** ist der für eine Fragmentierung notwendige Angriff von $^{\ominus}\text{OCH}_3$ auf die Carbonylgruppe sterisch stark erschwert, wie auch die nur zu 14% erfolgende Bildung von **3b** beweist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR- und NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 aufgenommen. Apparativer Ausrüstung: PE 257, Varian A-60 D (TMS als innerer Standard), Varian M-66, Mettler FP 1 (Schmelzpunkte unkorrigiert), PE F-7 für analytische GC, PE F-21 für präparative GC. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

2-Methyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthoesäure-methylester (1a): Aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-on nach l. c.³⁾. Ausb. 69%. Schmp. 57°C (Lit.³⁾ 56–57.5°C).

IR: 1735 (CO_2CH_3), 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 1605 cm^{-1} (Aromat). — NMR: $\tau = 8.57$ (s, CH_3), 8.3–6.8 (m, CH_2CH_2), 6.40 (s, CO_2CH_3), 3.0–2.4 (m, 3 arom. Protonen), 2.2–1.9 (m, 1 arom. Proton).

2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol (2a): 17.4 g (0.080 mol) **1a** werden in 200 ml Äther mit 3.8 g (0.10 mol) LiAlH_4 bei Raumtemp. wie üblich reduziert und aufgearbeitet. Es werden 12.7 g (83%) **2a** erhalten. Farblose Kristalle, Schmp. 122.2°C (aus CCl_4).

IR (CHCl_3): 3600 (OH, breit), 3430 cm^{-1} (OH, breit). — NMR (CDCl_3): $\tau = 9.06$ (s, CH_3), 3.0–2.3 (m, 4 arom. Protonen).

2-Methyl-2-(p-toluolsulfonyloxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol (2b): 12.7 g (0.066 mol) **2a** in 25 ml wasserfreiem Pyridin werden unter Kühlung so zu einer Lösung von 14.5 g (0.076 mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 25 ml wasserfreiem Pyridin getropft, daß die Temp. 10°C nicht übersteigt. Danach wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, der Kristallbrei mit Eiswasser versetzt und 3 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organ. Phasen werden mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Nach Abziehen des CH_2Cl_2 verbleiben 21.6 g (94%) **2b** als zähes Öl, das nicht weiter gereinigt wird.

NMR (CDCl_3): $\tau = 9.10$ (s, CH_3), 7.55 (s, Toly- CH_3), 6.17, 5.89 (AB-Spektrum, $J = 9.5$ Hz; CH_2OTs), 5.42 (s, breit, CHOH), 3.0–2.1 (m, 8 arom. Protonen).

2-Methyl-2-(p-toluolsulfonyloxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1b): 20.8 g (0.060 mol) **2b** (Rohprodukt) in 100 ml Aceton werden unter Eiskühlung mit etwa 15 ml verd. Chromschwefelsäure (aus 13.36 g CrO_3 , 11.5 ml H_2SO_4 und 50 ml Wasser) bis zur bleibenden leichten Gelbfärbung versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird festes NaHSO_3 und wenig Wasser zugegeben, bis eine klare dunkelgrüne Lösung entsteht. Diese wird auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird an 1000 g Aluminiumoxid, neutral, mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Ausb. 16.3 g (78%) farbloses, zähes Öl.

IR (CHCl_3): 1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR (CDCl_3): $\tau = 8.85$ (s, CH_3), 8.2–7.6 (m, CH_2), 7.56 (s, Toly- CH_3), 7.2–6.8 (m, CH_2), 5.96, 5.70 (AB-Spektrum, $J = 9.5$ Hz, CH_2OTs), 3.0–1.9 (m, 8 arom. Protonen).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (344.4) Ber. C 66.26 H 5.85 S 9.31 Gef. C 66.17 H 6.08 S 9.36

⁸⁾ F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, Chem. Ber. **100**, 720 (1967).

Solvolyse von 1b: 13.5 g (0.040 mol) **1b** werden mit 2.4 g (0.044 mol) Natriummethylat in 200 ml wasserfreiem Dioxan 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Dioxan abdestilliert, der Rückstand mit 100 ml Eiswasser versetzt und mit 100 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen verbleiben 7.0 g Rohprodukt, die an 500 g Kieselgel mit Petroläther + 5% Äther in 3 Hauptfraktionen vorgetrennt werden. Nach gaschromatographischer Analyse werden die einzelnen Produkte aus den Fraktionen, in denen sie maximal enthalten sind, präparativ gaschromatographisch isoliert. Bedingungen: Stahlsäule 18 m/4.65 mm mit 5% Carbowax 20 M auf 30/40 Chrom G (AW-DMCS), 210°C Ofentemp., 35 ml N_2 /min als Trägergas, 100 μl Substanz je Probenaufgabe, t_R = Retentionszeit. Die angegebenen Ausbeuten sind ebenfalls gaschromatographisch ermittelt.

Es werden nach steigenden Retentionszeiten isoliert:

3-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (3a): t_R = 42 min, 80 mg farbloses Öl (6%), Sdp. 75°C/0.5 Torr (Kugelrohr) (Lit.⁹⁾ Sdp. 98.5°C/11 Torr). — IR: 1650 cm^{-1} (C=C). — UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 211 (4.31), 262 (4.05), 269 nm (4.04). — NMR: τ = 8.12 (d, J = 1.5 Hz, CH_3), 8.0–7.0 (m, CH_2CH_2), 3.87 (q, J = 1.5 Hz, =CH), 3.3–2.8 (m, 4 arom. Protonen). — MS (30 eV): m/e = 144 (65%, M^+), 129 (100%, $\text{M} - \text{CH}_3$).

Eine Vergleichsprobe wird aus **1e** (dargestellt nach l. c.⁴⁾) durch LiAlH_4 -Reduktion und Wasserabspaltung mit *p*-Toluolsulfonsäure hergestellt. Sie zeigt übereinstimmende Spektren.

4-Methoxy-3-methyl-1,2-dihydronaphthalin (3b): t_R = 84 min, 200 mg farbloses Öl (14%). — IR: 1655 cm^{-1} (C=C). — NMR: τ = 8.16 (s, CH_3), 8.0–7.0 (m, CH_2CH_2), 6.43 (s, OCH_3), 3.1–2.6 (m, 4 arom. Protonen). — MS (30 eV): m/e = 174 (50%, M^+), 172 (100%), 159 (45%), 129 (65%), 128 (75%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.91 H 8.00

Durch kurze Behandlung von **3b** mit verd. Salzsäure wird **1e** isoliert.

2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1d): t_R = 102 min, 200 mg farbloses Öl (16%). — IR: 1688 cm^{-1} (C=O). — NMR: τ = 8.82 (s, 2 CH_3), 8.05 (dd, J_1 = 6.0 Hz, J_2 = 6.5 Hz, CH_2), 7.05 (dd, J_1 = 6.0 Hz, J_2 = 6.5 Hz, CH_2), 3.1–2.5 (m, 3 arom. Protonen), 2.15–1.9 (m, 1 arom. Proton). — MS (30 eV): m/e = 174 (37%, M^+), 159 (20%), 131 (30%), 118 (100%), 89 (90%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.82 H 8.26

2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1e): t_R = 120 min, 90 mg farbloses Öl (9%), Sdp. 80–85°C/1 Torr (Kugelrohr) (Lit.⁴⁾ Sdp. 80–81°C/1 Torr). — IR: 1688 cm^{-1} (C=O). — NMR: τ = 8.77 (d, J = 6.5 Hz, CH_3), 8.4–6.85 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 3.0–2.5 (m, 3 arom. Protonen), 2.2–1.9 (m, 1 arom. Proton). — MS (30 eV): m/e = 159 (100%, $\text{M} - 1$), 131 (75%), 119 (25%), 116 (40%), 91 (65%). — MS (70 eV): m/e = 160 (20%, M^+), 145 (25%), 131 (10%), 118 (65%), 90 (100%).

Eine Vergleichsprobe wird nach l. c.⁴⁾ hergestellt. Sie zeigt übereinstimmende Spektren.

2-Methoxymethyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1f): t_R = 180 min, 60 mg farbloses Öl (4%). — NMR: τ = 8.88 (s, CH_3), 8.4–6.9 (m, CH_2CH_2), 6.73 (s, OCH_3), 6.76, 6.41 (AB-Spektrum, J = 8.5 Hz, OCH_2), 3.1–2.4 (m, 3 arom. Protonen), 2.2–1.9 (1 arom. Proton).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90 Gef. C 76.49 H 7.96

⁹⁾ W. Hüchel und J. Wolfering, Liebigs Ann. Chem. 686, 34 (1965).

Als letzte Fraktionen der Säulenchromatographie werden mit Petroläther/Äther (1:1) 1.0 g (14%) unumgesetztes **1b** isoliert sowie:

2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1c): Ausb. 2.6 g (37%). — IR: 3610 (OH), 3530 (breit, OH), 1675 cm^{-1} (C=O). — NMR: $\tau = 8.85$ (s, CH_3), 8.5–6.8 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{OH}$), 6.53, 6.36 (AB-Spektrum, $J = 11$ Hz, CH_2OH), 3.1–2.5 (m, 3 arom. Protonen), 2.2–1.9 (1 arom. Proton).

1c spaltet sehr leicht Formaldehyd ab (bei etwa 40°C quantitativ). Wird ohne weitere Reinigung mit *p*-Toluolsulfochlorid zu **1b** umgesetzt.

[262/74]