

## Tosylgruppenübertragung mit *O,O'*-Ditosylethylenglycol

Edwin Weber

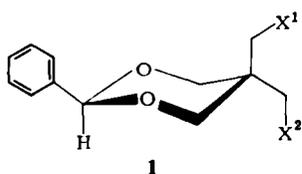
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 30. Oktober 1980

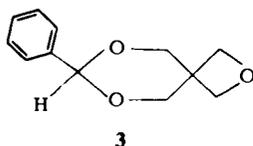
### Tosyl Group Transfer with *O,O'*-Ditosylethylenglycol

The ability of *O,O'*-ditosylethylenglycol (**2a**) to act as tosyl group transfer reagent to neopentyl type alcohols is described. Starting from **1a** the spirooxetane **3** can be synthesized via tosyl group transfer in high yield. **4a** by double tosyl transfer yields the ditosylate **4b**. The homologous ditosylpropylenglycol **2b** does not react in a similar manner.

Außer an einigen Beispielen in der Kohlenhydratchemie<sup>1)</sup> sind der Hydrolyse von Carbonsäureestern vergleichbare basisch eingeleitete Desulfonylierungen an Alkylsulfonaten selten<sup>2)</sup> und offenbar nur unter bestimmten sterischen Voraussetzungen beobachtet worden<sup>3)</sup>. Die unerwartete Bildung<sup>4)</sup> des Spirans **3** aus Monobenzyliden-geschütztem Pentaerythrit **1a**<sup>5)</sup> und *O,O'*-Ditosylethylenglycol (**2a**)<sup>6)</sup> mit NaH/THF (auch unter Verdünnungsbedingungen) ließ annehmen, daß selbst **2a** schon analog reagieren kann. In der Tat ließ sich diese Umsetzung zu einer einfachen präparativen Methode für **3**, das bisher in der Literatur nur unvollständig beschrieben ist<sup>7)</sup>, ausarbeiten (s. Exp. Teil).



	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	
<b>1a</b>	OH	OH	TosO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OTos
<b>b</b>	ONa	ONa	<b>2a</b> : n = 2 <b>b</b> : n = 3
<b>c</b>	OTos	OTos	
<b>d</b>	OH	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
<b>e</b>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	OH	
<b>f</b>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	



	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	R
<b>4a</b>	OH	OH	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	OTos	OTos	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>		—O—	CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	OH	OH	H
<b>e</b>	OH	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>

Das Entstehen von **3** kann durch eine Umsulfonylierung am sterisch weniger anspruchsvollen äquatorialen Alkanolat-Ende<sup>8)</sup> von **1b** mit nachfolgender S<sub>N</sub>i-Reaktion gedeutet werden, wobei

Chem. Ber. 114(1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009 – 2940/81/0404 – 1551 \$ 02.50/0

das Sulfonylierungsreagens **2a** zu Oxiran und Natriumtosylat fragmentiert<sup>9</sup>). Ein zweiter Tosylgruppen-Transfer dürfte durch den konformativ fixierenden Phenylkern am 1,3-Dioxanring<sup>10</sup> sowie durch innermolekulare Chelatisierungseffekte<sup>8</sup>) stark erschwert sein. Entsprechendes Ditosylierungsprodukt **1c**<sup>8</sup>) läßt sich daher nicht in Spuren nachweisen<sup>11</sup>).

Unterwirft man hingegen 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**4a**), dem der blockierende Einfluß des Dioxanrings fehlt, gleichen Reaktionsbedingungen, so wird in der Tat nicht das entsprechende Oxetan **4c**<sup>12</sup>), sondern – allerdings nur mit 8% Ausbeute – das Ditosylat **4b**<sup>13</sup>) isoliert, das durch zweimalige Umsulfonylierung hervorgegangen sein muß, möglicherweise unter Templatbeteiligung von Na<sup>+</sup>-Ionen<sup>14</sup>).

Alkoholate, die nicht dem Neopentyltyp angehören, wie z. B. 1,3-Propandiol (**4d**), ergaben bisher keinen Hinweis auf einen Tosylgruppentransfer. Sie reagieren mit *O,O'*-Ditosylethylenglycol (**2a**) unter üblicher Alkylierung<sup>15</sup>). Offenbar ist sterische Spannung im Alkoholat Voraussetzung dafür, daß Tosylgruppentransfer mit **2a** eintritt und daß gebildetem Tosylat eine intermolekulare Weiterreaktion versagt ist.

Homologes 1,3-Bis(toluolsulfonyloxy)propan (Propylenglycol-ditosylat, **2b**)<sup>13</sup>) scheint hingegen auch unter solchen Bedingungen keine „tosylgruppenübertragenden“ Eigenschaften zu besitzen: Aus **1a** entsteht mit **2b** ein chromatographisch trennbares Gemisch der beiden isomeren 5-(Allyloxymethyl)-5-(hydroxymethyl)-2-phenyl-1,3-dioxane **1d** (51%), **1e** (6%) und des 5,5-Bis(allyloxymethyl)-2-phenyl-1,3-dioxans (**1f**) (5%)<sup>16</sup>), die durch Substitution und Eliminierung am Propylenglycol-ditosylat leicht zu erklären sind. Im Falle von **4a** und Propylenglycol-ditosylat konnte nur der Monoether **4e**<sup>17</sup>) isoliert werden.

Die Untersuchungen verdeutlichen, daß sich *O,O'*-Ditosylethylenglycol (**2a**) nicht uneingeschränkt im herkömmlichen Sinne als Ethylendioxy-Gruppenspender verwenden läßt. Vor allem wenn die Alkylierung räumlich anspruchsvoller Alkohole beabsichtigt ist, können stattdessen Umtoesylierungen mit Folgereaktionen eintreten. In dieser Hinsicht scheint **2a** gegenüber **2b** und höheren *O,O'*-Ditosylethylenglycolen, die keine tosylgruppenübertragenden Eigenschaften mehr besitzen, eine Sonderrolle einzunehmen.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle danke ich für sein Interesse, Frau E. Kloppe für experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines Verfahren zur Umsetzung der 1,3-Diole 1a und 4a mit O,O'-Ditosylethylen- bzw. O,O'-Ditosylpropylenglycol (2a, b):* In eine gerührte Suspension von 2.00 g (65.0 mmol) Natriumhydrid (80proz. in Paraffin) in 50 ml wasserfreiem THF wird unter N<sub>2</sub> bei Raumtemp. eine Lösung von 25.0 mmol des entsprechenden Diols (5.60 g **1a** bzw. 2.60 g **4a**) in 100 ml wasserfreiem THF getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 9.30 g (25.0 mmol) **2a** [bzw. von 9.60 g (25.0 mmol) **2b**] in 150 ml wasserfreiem THF eingebracht. Anschließend wird 6 h weiter erhitzt, dann abgekühlt und der Natriumhydrid-Überschuß vorsichtig mit Methanol zerstört. Beim Eindampfen i. Vak. fällt meist ein bräunliches öliges Produkt an, das mehrmals mit heißem Ether (3 × 150 ml) ausgekocht wird. Die erhaltenen Extrakte werden eingedampft und chromatographiert [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral (Brockmann), Akt.-St. II – III, Eluent: anfangs Petrolether (40 – 60 °C), dann Ether]. Zur weiteren Reinigung wird umkristallisiert bzw. im Fall von **4e** destilliert.

*7e-Phenyl-2,6,8-trioxaspiro[3.5]nonan (3):* 4.06 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 74 – 76 °C (n-Heptan). – IR (KBr): 968 cm<sup>-1</sup> (Oxetan). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 3.79, 4.49 (AB, br, J = 11 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>-Dioxan), 4.20 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>-Oxetan, e), 4.71 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>-Oxetan, a), 5.35 (s, 1 H, Methin), 7.11 – 7.50 (m, 5 H, Aryl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>):

$\delta$  = 138.5 (C-1'), 129.5 (C-4'), 128.8 (C-3'), 126.5 (C-2'), 101.5 (C-7), 81.5 (C-1, a), 73.9 (C-3, e), 73.2 (C-5, 9), 37.9 (C-4).

$C_{12}H_{14}O_3$  (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.80 H 6.80 Molmasse 206 ( $M^+$ , MS)

2,2-Dimethyl-1,3-propandiyol-bis(*p*-toluolsulfonat) (4b)<sup>13</sup>: 0.83 g (8%) farblose Kristalle mit Schmp. 120 – 121 °C (Lit.<sup>13</sup>) 121 – 123 °C, 116 – 120 °C).

5e-(Allyloxymethyl)-2e-phenyl-1,3-dioxan-5a-methanol (1d), 5a-(Allyloxymethyl)-2e-phenyl-1,3-dioxan-5e-methanol (1e) und 5,5-Bis(allyloxymethyl)-2e-phenyl-1,3-dioxan (1f)<sup>16</sup>: 1d: 3.38 g (51%) farbloses Öl mit Molmasse 264 ( $M^+$ , MS). – 1e: 0.40 g (6%) farbl. Öl, Molmasse 264 ( $M^+$ , MS). – 1f: 0.38 g (5%) farbl. Öl, Molmasse 304 ( $M^+$ , MS).

3-Allyloxy-2,2-dimethyl-1-propanol (4e)<sup>17</sup>: 1.11 g (31%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 132 – 135 °C/20 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3/TMS_{int.}$ ):  $\delta$  = 2.79 (s, 1 H, OH), 3.31, 3.50 (2 s, 4 H,  $OCH_2C[CH_3]_2CH_2O$ ), 3.90 – 4.10 (m, 2 H,  $OCH_2CH=$ ), 5.05 – 5.50 (m, 2 H, =CH<sub>2</sub>), 5.68 – 6.12 (m, 1 H, –CH=). – <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3/TMS_{int.}$ ):  $\delta$  = 134.6 (–CH=), 116.7 (=CH<sub>2</sub>), 79.2 ( $OCH_2$ ), 72.4 (C-1), 71.5 (C-3), 36.3 (C-2), 21.8 (CH<sub>3</sub>).

$C_8H_{16}O_2$  (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.80 H 10.88 Molmasse 145 ( $M^+$  + 1, MS)

- <sup>1</sup>) R. S. Tipson, Adv. Carbohydr. Chem., Bd. 8, S. 107 ff., Academic Press Inc. Publishers, New York 1953.
- <sup>2</sup>) Siehe C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 341, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953.
- <sup>3</sup>) W. Hüchel und H. Pietzok, Liebigs Ann. Chem. **543**, 232 (1940); G. Stork, E. E. van Tamelen, L. J. Friedman und A. W. Burgstrahler, J. Am. Chem. Soc. **75**, 384 (1953); S. Bernstein, M. Heller und R. Littell, ebenda **77**, 4783 (1955); S. Winstein und M. J. Holness, ebenda **77**, 5562 (1955); A. C. Cope und T. Y. Shen, ebenda **78**, 5912 (1956), dort weitere Hinweise; J. F. Codrington, T. L. Doerr und J. J. Fox, J. Org. Chem. **30**, 476 (1965).
- <sup>4</sup>) Vgl. entsprechende Umsetzungen mit *O,O'*-Ditosyloligoethylenglycolen: E. Weber, Angew. Chem. **91**, 230 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 219 (1979).
- <sup>5</sup>) C. H. Issidorides und R. Gulen, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 679 (1963).
- <sup>6</sup>) F. Drahowzal und D. Klamann, Monatsh. Chem. **82**, 452, 460 (1951).
- <sup>7</sup>) J. K. Porter, L. C. Martinelli und J. P. LaRocca, J. Heterocycl. Chem. **8**, 867 (1971).
- <sup>8</sup>) Vgl. J. K. Porter und J. P. LaRocca, J. Heterocycl. Chem. **8**, 861 (1971).
- <sup>9</sup>) Siehe hierzu Elektrolyse von Zinn in aprotischen Solvens: K. Gerdtl, Helv. Chim. Acta **53**, 2097 (1970).
- <sup>10</sup>) E. L. Eliel, Acc. Chem. Res. **3**, 1 (1970); W. F. Bailey, H. Connors, E. L. Eliel und K. B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2202 (1978).
- <sup>11</sup>) Vgl. Anhydrobildung bei Zuckern<sup>11</sup>), z. B. W. Hain, R. Lehnert, H. Röttele und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1978**, 625. Siehe auch Ethercyclisierung aus Oligoethylenglycolen und Tosylchlorid über in situ erzeugte Oligoethylenglycol-monotosylate: P. L. Kuo, M. Miki, I. Ikeda und M. Okahara, Tetrahedron Lett. **1978**, 4273.
- <sup>12</sup>) G. Bennett und W. G. Philip, J. Chem. Soc. **1928**, 1937.
- <sup>13</sup>) E. R. Nelson, M. Maienthal, L. A. Lane und A. A. Benderley, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3467 (1957); siehe auch R. Brown und N. Gulick, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1089 (1955).
- <sup>14</sup>) M. De Sousa Healy und A. J. Rest, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **21**, 1 (1978).
- <sup>15</sup>) Z. B. G. W. Gokel, J. M. Timko und D. J. Cram, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 394.
- <sup>16</sup>) 1d – f wurden als Gemisch auf anderem Wege dargestellt und getrennt; die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein: A. C. Coxon und J. F. Stoddart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 767.
- <sup>17</sup>) Monsanto Chemicals Ltd. (Erf. R. J. Stephenson), Brit. Pat. 913,919, (Dec. 28, 1962, Appl. July 13, 1960, and Febr. 16, 1961) [Chem. Abstr. **59**, 1489d (1963)].

[362/80]