

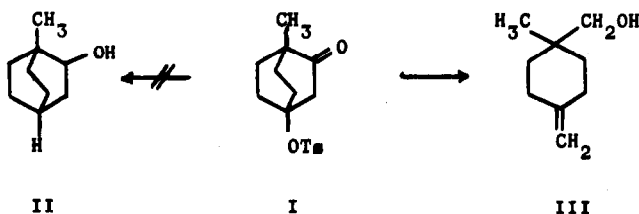
REDUKTIVE FRAGMENTIERUNG BICYCLISCHER TOSYLOXYKETONE UND TOSYLOXYKETALE
MIT LITHIUMALUMINIUMHYDRID

W. Kraus und W. Rothenwöhrer ¹⁾

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 11 November 1967)

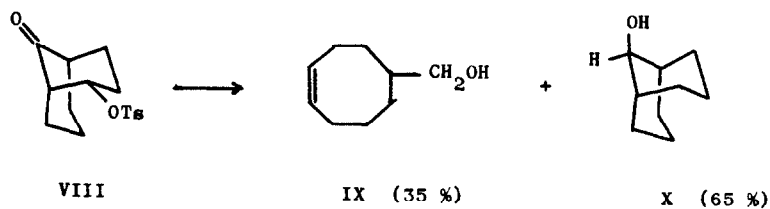
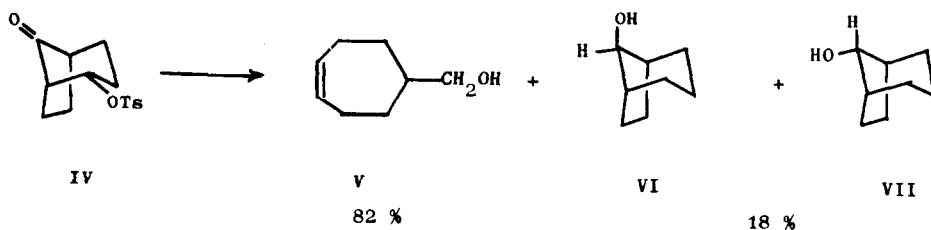
Wie wir früher zeigen konnten ²⁾, entsteht bei der Reduktion von 1-Methyl-4-tosyl-oxybicyclo(2.2.2)octanon-2 (I) mit Lithiumalanat nicht das erwartete 1-Methyl-bicyclo-(2.2.2)octanol-2 (II), sondern unter "reduktiver Fragmentierung" ³⁾ das 1-Methyl-1-hydroxymethyl-4-methylen-cyclohexan (III).



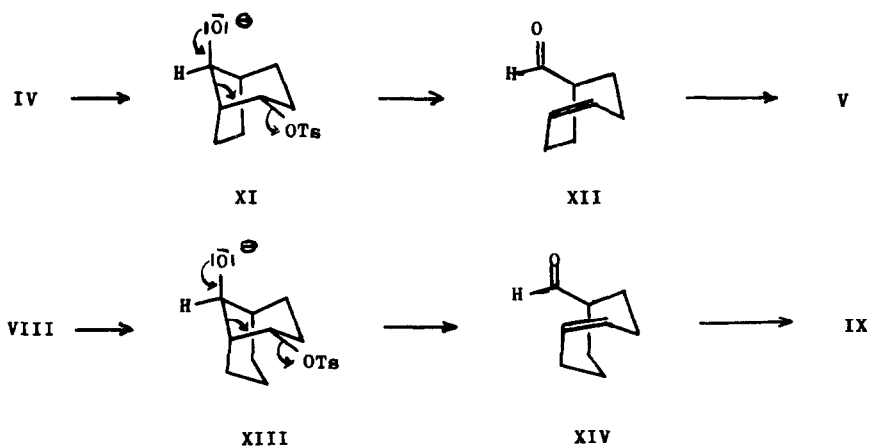
Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Solvolyse von 8-Keto-bicyclo(3.2.1)-octyl-2-endo-tosylat (IV) und 9-Keto-bicyclo(3.3.1)nonyl-2-endo-tosylat (VIII) ⁴⁾ reduzierten wir IV und VIII auch mit Lithiumalanat in siedendem Äther. Wie nach den Ergebnissen der Solvolyse ⁴⁾ zu erwarten, entstand dabei aus IV unter Fragmentierung ein Gemisch (90%) aus 82% Cyclohepten-4-yl-1-methanol (V) und 18% der beiden isomeren Bicyclo(3.2.1)octanole-8 (VI und VII). V, VI und VII wurden nach Abtrennung mittels präparativer Gaschromatographie (Diglycerol-Säule) durch Vergleich mit den IR-Spektren authentischer Präparate ^{5,6)} identifiziert.

Im Gegensatz zur Solvolyse ⁴⁾ fragmentierte aber bei der Reduktion auch das Bicyclononan-System VIII. Das aus VIII mit Lithiumalanat in siedendem Äther erhaltene Reaktionsprodukt (81%) setzte sich aus zwei Komponenten zusammen, die nach der gas-

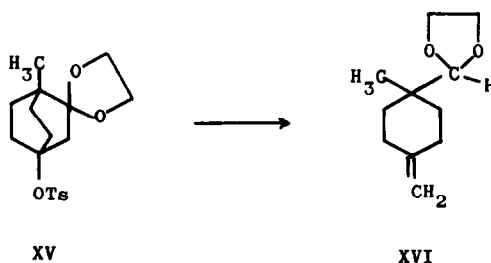
chromatographischen Abtrennung IR-spektroskopisch als Cycloocten-4-yl-1-methanol ⁵⁾ (IX, 35%) und Bicyclo(3.3.1)nonanol-9 (λ , 65%) ⁶⁾ identifiziert wurden.



Aus der hohen Geschwindigkeit der Reduktion von I ⁷⁾ schließen wir auf folgenden Mechanismus: Der Angriff des Reduktionsmittels erfolgt zunächst an der Ketogruppe, das gebildete Anion fragmentiert unter Beteiligung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms und Abspaltung des Tosylations synchron zum 1-Methyl-4-methylen-cyclohexyl-1-aldehyd. Dieser wird anschließend vom überschüssigen Lithiumalanat zum Alkohol III weiterreduziert ²⁾. Analog formulieren wir die Bildung von V bzw. IX aus IV bzw. VIII über die Zwischenstufen XI und XII bzw. XIII und XIV.

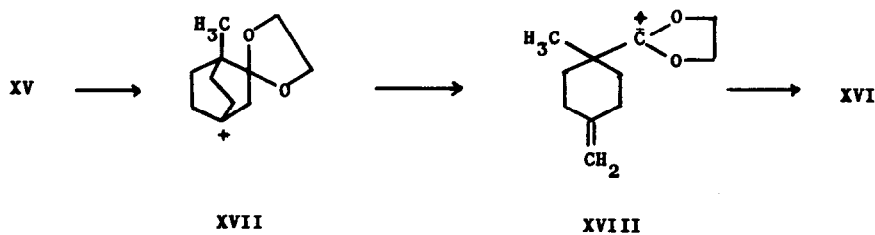


Um weitere Informationen über die Größe des Nachbargruppeneffekts der Carbonylgruppen bei diesen Reduktionen zu gewinnen, wurden die den Tosylaten I, IV und VIII zugrundeliegenden Ketoalkohole mit Äthylenglykol in die entsprechenden Dioxolane überführt und die daraus mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin erhaltenen Tosylate XV, XIX und XXI mit Lithiumalanat in siedendem Äther behandelt.

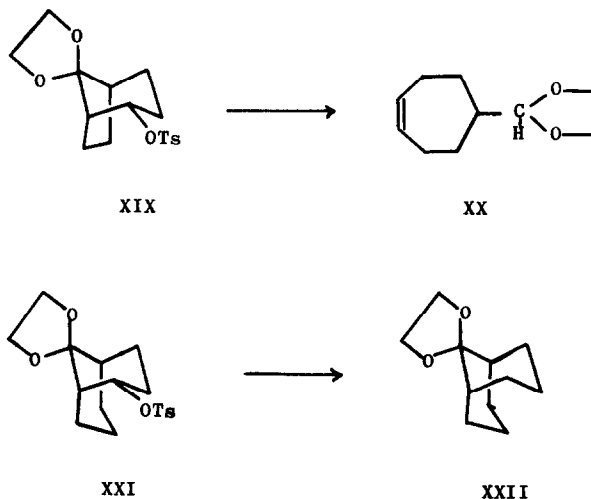


Die Reduktion von XV (24 Stdn.)⁸⁾ lieferte, wiederum unter Fragmentierung, ausschließlich das Äthylenacetal XVI des 1-Methyl-4-methylen-cyclohexyl-1-aldehyds (78%), dessen Struktur aus den NMR- und IR-Spektren eindeutig hervorging: Methylgruppe (Singulett): $\tau = 9.05$ (3 H); Ringprotonen: zwei unsymmetrische Triplets (A_2B_2 -Typ) bei $\tau = 8.65, 8.56$ und 8.43 (4 H, C-2, C-6) sowie $\tau = 7.92, 7.81$ und 7.72 (4 H, Allylprotonen C-3, C-5); Dioxolanring (Singulett): $\tau = 6.16$ (4 H); Aldehydproton (Singulett): $\tau = 5.53$ (1 H); Vinylprotonen (Singulett): $\tau = 5.42$ (2 H). - IR-Spektrum: 880, 1645, 1770 und 3070 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), 1090 cm^{-1} (Dioxolanring⁹⁾). - $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.36 H 9.81.

Da in XV eine Beteiligung der Carbonylgruppe nicht möglich ist und die Reaktion zudem wesentlich langsamer abläuft als die Reduktion von I⁷⁾, ist anzunehmen, daß die Fragmentierung von XV nach einem Mehrstufenmechanismus abläuft, möglicherweise über das Bicyclooctyl-Kation XVII und das Dioxoleniumion XVIII.



Ebenfalls ausschließlich unter Fragmentierung reagierte das Tosylat XIX zum Äthylenacetal XX des Cyclohepten-4-yl-1-aldehyds (NMR-Spektrum: Olefin-Protonen bei $\tau = 4.12$, Aldehydproton $\tau = 5.18$, Dioxolanring $\tau = 6.12$). Die Reduktion des Tosylats XXI führte dagegen ohne Fragmentierung zum bekannten Bicyclo(3.3.1)nonanon-9-äthylenketal (XXII) ⁶⁾, welches durch Hydrolyse zum ebenfalls bekannten Bicyclo(3.3.1)nonanon-9 ⁶⁾ identifiziert wurde.



Wie bei der Solvolyse ⁴⁾ und der Reduktion von IV und VIII ist auch bei der Reduktion von XIX und XXI festzustellen, daß die Fragmentierungstendenz mit zunehmender Ringgröße abnimmt. Die hier und voranstehend ⁴⁾ mitgeteilten Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Möglichkeit zur Fragmentierung nicht nur von der Ringgröße abhängt, sondern daß darüberhinaus auch die Nucleophilie der angreifenden Agentien eine wesentliche Rolle spielen kann.

Über weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet werden wir demnächst an anderer Stelle ausführlich berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1) Teil der Dissertation W. Rothenwöhler, Universität Tübingen 1967.
- 2) W.Kraus, Angew.Chem. 78, 335 (1966), Angew.Chem.internat.Edit. 5, 316 (1966).
- 3) Solche Fragmentierungen, die unseres Wissens bei der Reduktion von β -Tosyloxyketonen bisher nicht beobachtet worden sind, scheinen unter bestimmten Voraussetzungen auch bei der Reduktion stickstoffhaltiger Verbindungen mit komplexen Hydriden möglich zu sein. Vgl. F.Bohlmann und D.Schumann, Chem.Ber. 98, 3133 (1965); J.L.Neumeyer, M.McCarthy und K.K.Weinhardt, Tetrahedron Letters 1967, 1095.
- 4) W.Kraus und W.Rothenwöhler, Tetrahedron Letters 1967, voranstehend.
- 5) M.Hanack, W.Kraus, W.Rothenwöhler, W.Kaiser und G.Wentrup, Liebigs Ann.Chem. 703, 44 (1967).
- 6) C.S.Foote und R.B.Woodward, Tetrahedron 20, 687 (1964).
- 7) W.Kraus und C.Chassin, in Vorbereitung.
- 8) W.Kraus, Habilitationschrift, Universität Tübingen 1966.
- 9) Vgl. E.D.Bergmann und S.Pinches, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 71, 161 (1952).