

ÜBER REAKTIONEN VON OXONIUM-PERCHLORATEN AUS α, β -UNGESÄTTIGTEN KETONEN

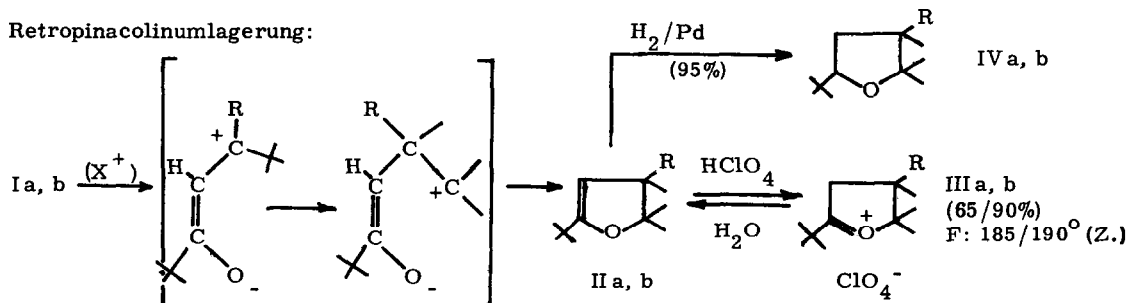
Wolfgang Rundel und Kurt Besserer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 5 July 1968; received in UK for publication 10 July 1968)

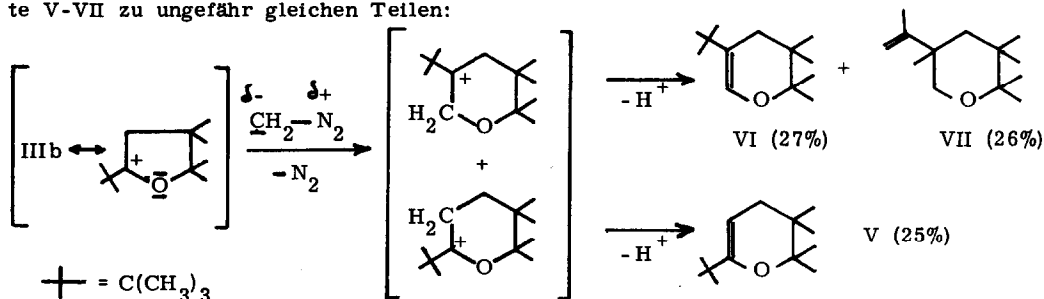
Beim Versuch, mit Hilfe von Triphenylmethyl-perchlorat¹ die α, β -ungesättigten Ketone $(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH=CR-C}(\text{CH}_3)_3$ (Ia: R = H; Ib: R = CH_3) mit Pinacolon bzw. Pivalinaldehyd zu einem Pyryliumsalz zu kondensieren, erhielten wir kristalline Perchlorate, die nach ihrer Zusammensetzung aus I allein hervorgegangen sein mußten. Die sehr leicht erfolgende Hydrolyse dieser Salze, die sich aus I auch mit konz. Perchlorsäure bilden, führt zu neutralen Produkten, denen aufgrund von Analyse, IR- und NMR-Daten die Struktur von 2,3-Dihydrofuranen (IIa-b) zukommen mußte, und die mit Perchlorsäure sehr leicht wieder in die ursprünglichen Perchlorate übergehen.

Eine Mitteilung von K. Dimroth und W. Mach² über die Darstellung eines cyclischen Carboxoniumtetrafluorborats aus Ia und dessen Hydrolyse zu IIa veranlaßt uns, unsere Ergebnisse, soweit sie über den Inhalt obiger Mitteilung hinausgehen, zu publizieren. Die Bildung der Perchlorate, denen wir in Analogie zur Formulierung sogenannter Dihydrofuryliumsalze³ cyclische Oxoniumsalz-Struktur III zuschrieben, formulieren auch wir über eine Art Retropinacolinumlagerung:



Die Rückreaktion hierzu scheint ebenfalls möglich zu sein: bei der Einwirkung von wässr. -

Äthanol. HCl (12 Stdn. Rückflusskochen) auf IIb entsteht neben IVb (67%) zu ca. 25% wieder Ib. Katalytische Reduktion (Pd/Kohle) von Ila,b ergibt die Tetrahydrofurane IVa,b. Einwirkung von Diazomethan auf das in Äther suspendierte IIIb ergibt neben 17% IIb ("Basen"-Wirkung von CH_2N_2) ein gaschromatografisch trennbares Gemisch der CH_2 -Einschiebungsprodukte V-VII zu ungefähr gleichen Teilen:



Diese Reaktion über das kationische C^2 spricht für die von Dimroth² gebrauchte mesomere Carboxoniumstruktur für die Salze III.

Die angegebenen Strukturen ergeben sich aus Analysen, IR- und NMR-Daten (τ):

IIb (Kp. 168°) IR: 3090 (w) 1650 (m-st); NMR: 5,7 (1H) 8,82 (6H) 8,97 (9H) 9,07 (6H)

IVb (Kp. 187°) NMR: 9,13 (9H) 9,05 9,0 8,94 8,88 (je 3H); ABX-System: 8,4 (AB) 6,3 (X),
 $J_{AB} = 12,5 \text{ Hz}$

V IR: 3080 (w) 1665 (m); NMR: 9,15 (6H) 9,0 (9H) 8,9 (6H); A_2X -Syst.: 8,28 (Dubl. 2H)
 5,67 (Tripl. 1H), $J = 4 \text{ Hz}$

VI IR: 3080 (w) 1655 (m); NMR: 9,13 (6H) 9,0 (9H) 8,9 (6H); A_2X -Syst.: 8,28 (Dubl. 2H)
 4,0 (Tripl. 1H), $J = 1 \text{ Hz}$

VII IR: 3090 (w) 1630 (m-w) 890 (st); NMR: 9,15 9,12 9,03 8,95 8,87 (je 3H) 8,27 (3H,
 Multipl. AB-Systeme 6,2-6,9 und 8,2-8,8 (je 2H); 5,2-5,35 (2 olefin.H)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie Herrn Professor Dr. Eugen Müller für Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. Kessler für Mithilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren.

Literatur:

- (1) M. Simalty-Siemiatycki und R. Fugnitto, Bull. Soc. chim. France 1965, 1944.
- (2) K. Dimroth und W. Mach, Angew. Chem. 80, 490 (1968).
- (3) V. V. Belogorodskij, L. A. Pavlova und E. D. Venus-Danilova, Ž. obšč. Chim. 37, 2435 (1967).