

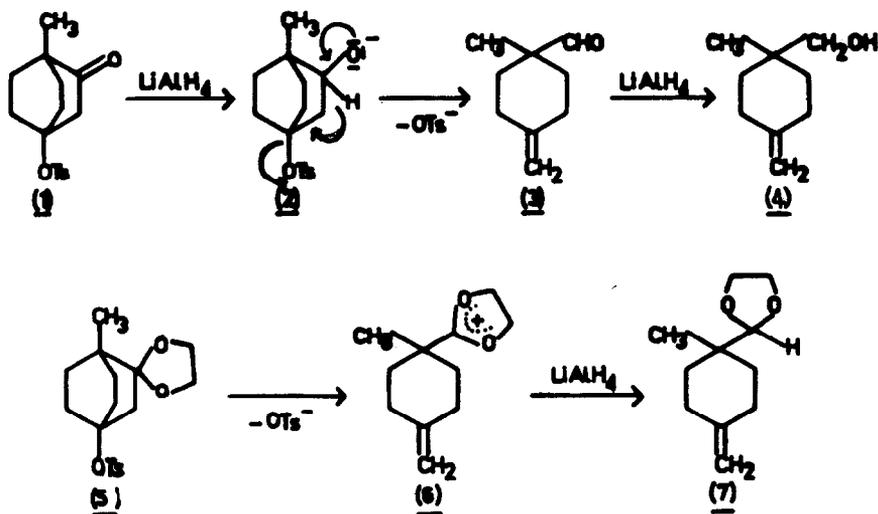
FRAGMENTIERUNG VON β -TOSYLOXYKETONEN UND β -TOSYLOXYKETALEN MIT GRIGNARDVERBINDUNGEN^{1,2,3)}

W. Kraus und C. Chassin

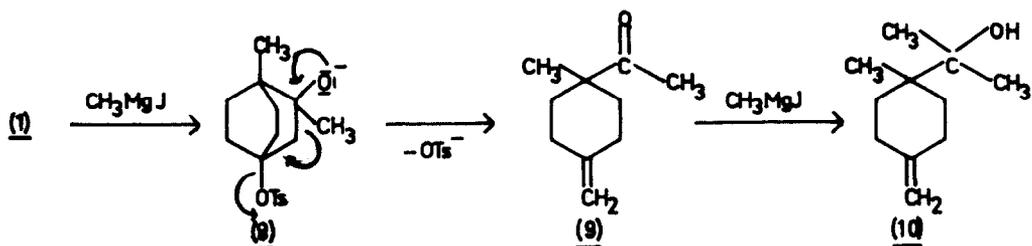
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 26 January 1970; received in UK for publication 9 February 1970)

Wie wir früher zeigen konnten, fragmentieren bicyclische β -Tosyloxyketone^{3,4,5)} (1) und β -Tosyloxyketale^{3,5)} (5) bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid⁶⁾ über Alkoxy-Anionen (2) und Aldehyd-Zwischenstufen (3) zu monocyclischen Hydroxymethylcycloolefinen (4) bzw. über Dioxolanylium-Kationen (6) zu substituierten Dioxolanen (7).



Wir haben gefunden, daß (1) auch mit Grignard-Verbindungen unter Fragmentierung reagiert. Mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther entsteht in 65% Ausbeute der tertiäre Alkohol (10), Sdp.₁₁ 106-107⁰, über das Alkoxy-Anion (8) und das Keton (9).

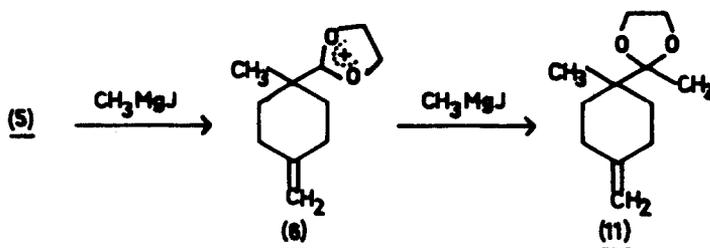


Die Struktur von **(10)** folgt aus dem NMR-Spektrum⁷⁾: Methylgruppe am Cyclohexanring: Singulett bei $\tau = 9.00$ (3H); Methylgruppen der Seitenkette: Singulett bei $\tau = 8.86$ (6H); Ringprotonen: 2 unsymmetrische Triplets mit $\tau = 8.62, 8.51$ und 8.41 (4H; C-2, C-6) sowie $7.90, 7.84$ und 7.78 (4H; C-3, C-5); Vinylprotonen: $\tau = 5.45$ (2H). -- IR-Spektrum: $883, 1645, 1778, 3007 \text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CH}_2$); $3500, 3620 \text{ cm}^{-1}$ (OH-Gruppe); 1367 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$).

Überraschend reagiert das Äthylenketal (**5**) mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther ebenfalls unter Fragmentierung über das Dioxolanyliumion (**6**) zum Dioxolanderivat (**11**). Im Gegensatz zu den bei der Grignardierung von 2-substituierten Dioxolanen in Benzol gelegentlich beobachteten Ringöffnung^{8,9,10)} bleibt hier der Dioxolanring erhalten. Dieses unterschiedliche Verhalten dürfte auf ähnliche Solvatationseffekte zurückzuführen sein wie sie auch bei der Reduktion von (**5**) mit LiAlH_4 in Äther und in Tetrahydrofuran auftreten³⁾.

Die Ausbeute an **(11)** beträgt 87%, Sdp.₁₁ 111° . Die Struktur **(11)** ergibt sich aus dem NMR-Spektrum⁷⁾: Methylgruppe am Cyclohexanring: $\tau = 8.97$ (3H); Methylgruppe am Dioxolanring: $\tau = 8.85$ (3H); Methylenprotonen im Dioxolanring: $\tau = 6.16$ (4H); Ringprotonen im Cyclohexanring: 2 unsymmetrische Triplets mit $\tau = 8.62, 8.53, 8.44$ (4H; C-2, C-6), sowie $\tau = 7.98, 7.88,$

7.78 (4H; C-3, C-5; Vinylprotonen: $\tau = 5.48$ (2H). -- IR-Spektrum: 884; 1648; 1772; 3060 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$); 1367 ; 1375 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$); 1098 (Dioxolanring).



Die Reaktion von **(1)** mit Methylmagnesiumjodid entspricht der alkylierenden Fragmentierung von 2-Methyl-2-mesyloxy-cyclopentanon¹¹⁾. Dagegen handelt es sich bei der Grignardierung von **(5)** unseres Wissens um den ersten Fall einer Fragmentierung eines β -Tosyloxyketals mit einer Grignard-Verbindung.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- 1) Teil eines Vortrags auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung 25. - 28. März 1969 in Karlsruhe.
- 2) XIII. Mitteilung über Bicyclische Verbindungen. - XII. Mitteilung: W. Kraus, W. Rothenwöhrer und R. Chassin, Tetrahedron Letters **1969**, 4581.
- 3) IV. Mitteilung über Reduktive Fragmentierung. - III. Mitteilung: W. Kraus, C. Chassin und R. Chassin, Tetrahedron **25**, 3681 (1969).
- 4) W. Kraus, Angew. Chem. **78**, 335 (1966); Angew. Chem. Internat. Edit. **5**, 316 (1966).
- 5) W. Kraus und W. Rothenwöhrer, Tetrahedron Letters **1968**, 1013.

- 6) Eine solche reduktive Fragmentierung ist grundsätzlich auch mit den entsprechenden Oximen möglich: W. Kraus und C. Chassin, unveröffentlichte Versuche.
- 7) Varian A60- A; Spektren in CCl_4 , innerer Standard: Tetramethylsilan.
- 8) C. Blomberg, A. D. Vreugdenhil und T. Homsma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 355 (1963).
- 9) A. S. Atavin, M. F. Sostakovskij, S. J. Orlova und B. A. Trofimov, Izv. Akad. SSSR 1968, 2599 und frühere Arbeiten.
- 10) M. Colineau, P. Martinet und G. Mousset, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 269, 1048 (1969); dort weitere Literatur.
- 11) A. Eschenmoser und A. Frey, Helv. chim. Acta 35, 1660 (1952).