

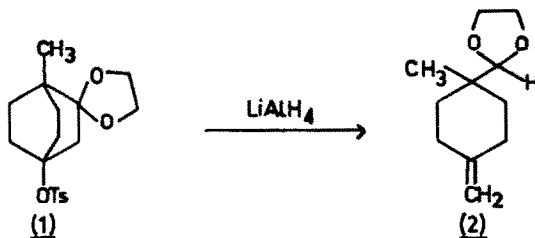
REDUKTIVE FRAGMENTIERUNG VON β -TOSYLOXYKETALEN UND β -TOSYLOXYMETHYL-
ÄTHERN^{1,2)}

W. Kraus und C. Chassin

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 2 February 1970; received in UK for publication 17 February 1970)

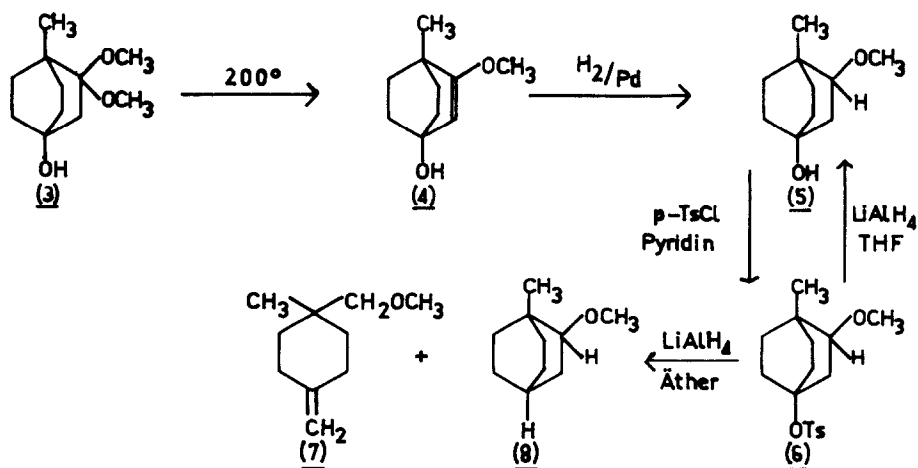
Bei der Behandlung von 1-Methyl-4-tosyloxybicyclo(2.2.2)octanon-2-äthylenacetal (1) mit Lithiumalanat-Suspension in Äther entsteht unter reduktiver Fragmentierung das cyclische Acetal des 1-Methyl-4-methylen-cyclohexan-1-aldehyds (2)^{3,4)}.



Wir haben diese Reaktion auf andere Tosyloxybicyclooctyläther übertragen und dabei gefunden, daß solche reduktive Fragmentierungen nicht auf Dioxolan-Derivate beschränkt sind.

1-Methyl-4-hydroxybicyclo(2.2.2)octanon-(2)^{4,5,6,7)} wurde mit Orthoameisensäuremethylester in das Dimethylacetal (3) übergeführt (Ausb. 82%; Schmp. 68-70°). Beim Erhitzen des Dimethylacetals auf 200° bildete sich unter Abspaltung von Methanol der Enoläther (4) (Ausb. 72%; Schmp. 72-74°). Durch Hydrierung über Palladium auf Calciumcarbonat erhielt man ein Gemisch aus 1-Methyl-4-hydroxybicyclo-(2.2.2)octanon-(2) und 1-Methyl-2-methoxy-4-hydroxybicyclo(2.2.2)octan (5), aus dem (5) mittels Säulenchromatographie über Al₂O₃ (Elutionsmittel: Petroläther Sdp. 30-50°) abgetrennt wurde (Ausb. 80%; Sdp. 11

113-115°). Mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin wurde aus (5) das Tosylat (6) erhalten. Dessen Reduktion mit LiAlH₄-Suspension in siedendem Äther lieferte ein Gemisch aus 69% 1-Methyl-1-methoxymethyl-4-methylencyclohexan (7) und 31% 1-Methyl-2-methoxybicyclo(2.2.2)octan (8). (7) und (8) wurden mittels präparativer Gaschromatographie getrennt.

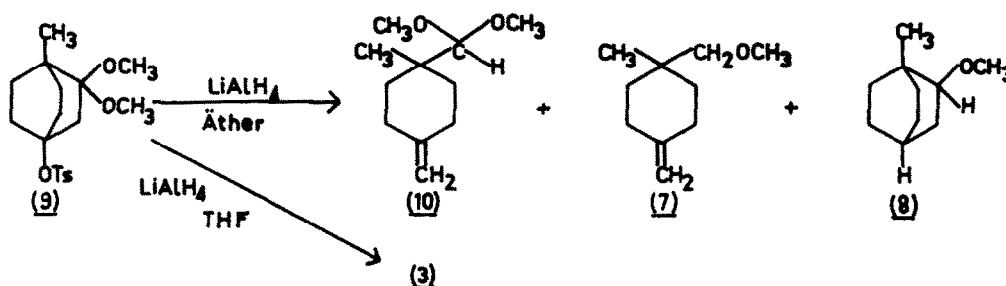


Die Struktur (7) folgt aus dem NMR-Spektrum⁸⁾: Methylgruppe: Singulett bei $\tau = 9.08$ (3H); Methoxygruppe: Singulett bei $\tau = 6.75$ (3H); -CH₂-O-: Singulett bei $\tau = 6.97$ (2H); Ringprotonen: 2 unsymmetrische Triplets mit $\tau = 8.78, 8.66, 8.54$ sowie $\tau = 8.76, 8.64, 8.52$ (4H; C-2, C-6); 1 unsymmetrisches Triplett mit $\tau = 7.98, 7.88, 7.78$ (4H; C-3, C-5); Vinylprotonen: Singulett bei $\tau = 5.48$ (2H). -- IR-Spektrum: 880, 1645, 1770, 3030 cm⁻¹(=CH₂); 1110 cm⁻¹(C-O-C).

Die Struktur (8) ergibt sich ebenfalls aus dem NMR-Spektrum: Methylgruppe: Singulett bei $\tau = 9.24$ (3H); Methoxygruppe: Singulett bei $\tau = 6.80$ (3H); C-2-H: zwei Triplets zentriert bei $\tau = 7.06$ (1H). -- IR-Spektrum: 1100 cm⁻¹ (-OCH₃); 1360 cm⁻¹ (-CH₃).

Ähnlich entsteht aus 1-Methyl-4-tosyloxy-2,2-dimethoxy-bicyclo(2.2.2)octan (9) Schmp. 54-56°, welches aus 1-Methyl-4-tosyloxy-bicyclo(2.2.2)octanon-

(2)^{4,5}) mit Orthoameisensäuremethylester erhältlich ist, bei der Reduktion mit LiAlH_4 -Suspension in siedendem Äther (24 Stdn.) ein Gemisch, welches 64% der Fragmentierungsprodukte (10; 5%) und (7; 59%) neben 36% des bicyclischen Äthers (8) enthält.



Die bevorzugte Bildung der Monomethyläther (7) und (8) läßt darauf schließen, daß die Fragmentierung, vermutlich infolge von Verunreinigungen im Reduktionsmittel, von einer reduktiven Ätherspaltung begleitet wird.

Die Struktur (10) folgt aus dem NMR-Spektrum: Methylgruppe: Singulett bei $\tau = 9.13$ (3H); Methoxygruppen: Singulett bei $\tau = 6.68$ (6H); tertiäres Proton: Singulett bei $\tau = 6.31$ (1H); Ringprotonen: 2 unsymmetrische Triplett mit $\tau = 8.78, 8.68, 8.58$ (4H; c-2, C-6) sowie $\tau = 8.58, 8.46, 8.34$ (4H; C-3, C-5); Vinylprotonen: Singulett bei $\tau = 5.55$ (2H). -- IR-Spektrum: 870, 1650, 1780, 3035 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$); 1100 cm^{-1} ($-\text{OCH}_3$); 1380 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$). (10) wurde zusätzlich durch Acetalisierung des entsprechenden Aldehyds dargestellt.

Die Bildung des bicyclischen Äthers (8) aus den Tosylaten (6) und (9), welche der Reduktion von 1-Methyl-bicyclo(2.2.2)octyl-(4)-tosylat zum 1-Methylbicyclo(2.2.2)octan³⁾ entspricht, ist ein weiteres Beispiel dafür, daß Sulfonatgruppen am Brückenkopf des Bicyclo(2.2.2)octan-Systems mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden können.

Ähnlich wie bei der Reduktion von (1) ist der Verlauf der Reaktion auch bei (6) und (9) stark von der Solvation des Reduktionsmittels³⁾ und damit vom Lösungsmittel abhängig. Wie bei (1) bilden sich mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran aus (9) ausschließlich und aus (6) neben 9% Fragmentierungsprodukt

weit überwiegend unter O-Spaltung die zugrundeliegenden Alkohole (3) bzw. (5).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Dr. Karl-Merck-Stiftung für ein Stipendium.

LITERATUR

- 1) XIV. Mitteilung über bicyclische Verbindungen. -- XIII. Mitteilung:
W. Kraus und C. Chassin, Tetrahedron Letters 1970, im Druck.
- 2) V. Mitteilung über Reduktive Fragmentierung. -- IV. Mitteilung: vgl.Lit.¹⁾
- 3) W. Kraus und W. Rothenwöhler, Tetrahedron Letters 1968, 1013.
- 4) W. Kraus, C. Chassin und R. Chassin, Tetrahedron 25, 3681 (1969).
- 5) W. Kraus, Angew. Chem. 78, 335 (1966); Angew. Chem. Internat. Edit. 5, 316 (1966).
- 6) J. Colonge und R. Vuillemet, Bull. Soc. chim. France 1961, 2235.
- 7) H. D. Holtz und L. M. Stock, J. Amer. chem. Soc. 86, 5183 (1964); H. D. Holtz, Ph. D. Thesis, University of Chicago, 1963, S. 80.
- 8) Varian A60A; Spektren in CCl_4 ; innerer Standard: Tetramethylsilan.