

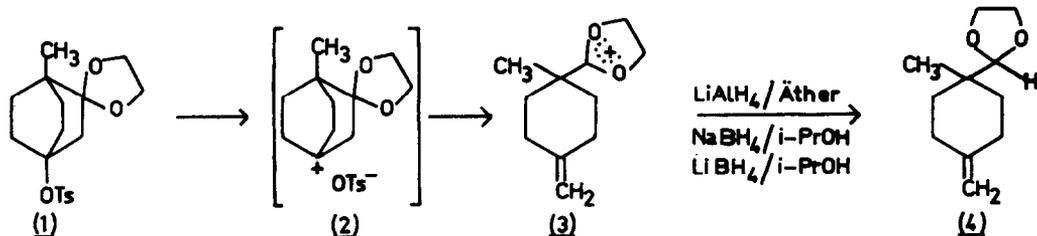
ALKOXYCARBONIUMIONEN ALS ZWISCHENSTUFEN BEI DER FRAGMENTIERUNG VON β -TOSYLOXYKETALEN UND β -TOSYLOXYMETHYLÄTERN^{1,2)}

W. Kraus, C. Chassin und R. Chassin

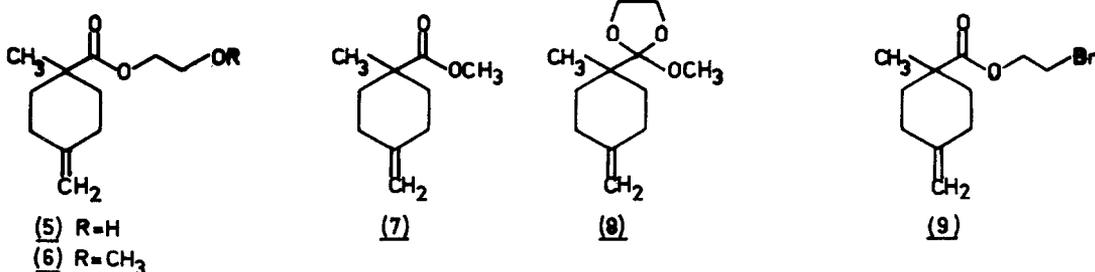
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 16 February 1970; received in UK for publication 27 February 1970)

Die reduktive Fragmentierung von 1-Methyl-4-tosyloxy-bicyclo(2.2.2)octan-2-äthylenacetal (1) mit Lithiumalanat³⁾ und Natriumborhydrid¹⁾ wurde von uns früher^{1,3,4)} über das Dioxolanyliumion (2) als Zwischenstufe formuliert, welches durch das Reduktionsmittel abgefangen wird. Eine kürzlich erschienene Arbeit von P. G. Gassman⁵⁾, in der die solvolytische Fragmentierung der isomeren 2-Tosyloxy-norbornanon-7-äthylenacetale zu einem Dioxolanyliumion beschrieben wird, veranlaßt uns, über unsere weiteren Untersuchungen zu berichten, die den Nachweis der Zwischenstufe (2) zum Ziele haben.



Wie bereits an anderer Stelle mitgeteilt, fragmentiert (1) bei der Reduktion mit NaBH₄ in Isopropanol oder 90-proz. Äthanol sowie bei der Reduktion mit LiBH₄ in Isopropanol zum Dioxolan-Derivat (4) als einzigem Reaktionsprodukt¹⁾. Die Reduktion mit NaBH₄ in Wasser führt ebenfalls, allerdings sehr langsam, ausschließlich zu (4). In wässrigem Methanol, in dem die Stabilität des Natriumborhydrids geringer ist als in den oben genannten Lösungsmitteln⁶⁾, wird die Fragmentierung dagegen von einer zusätzlichen Öffnung des Dioxolanringes begleitet: Mit NaBH₄ in 10-proz. wässrigem Methanol bei 60° erhält man aus (1) ein Gemisch aus 40% (4) und 60% des Glykolesters (5). Mit NaBH₄ in 80-proz. wässrigem Methanol wird ausschließlich (5) gebildet. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß es sich hier um Reaktionen handelt, in denen Reduk-

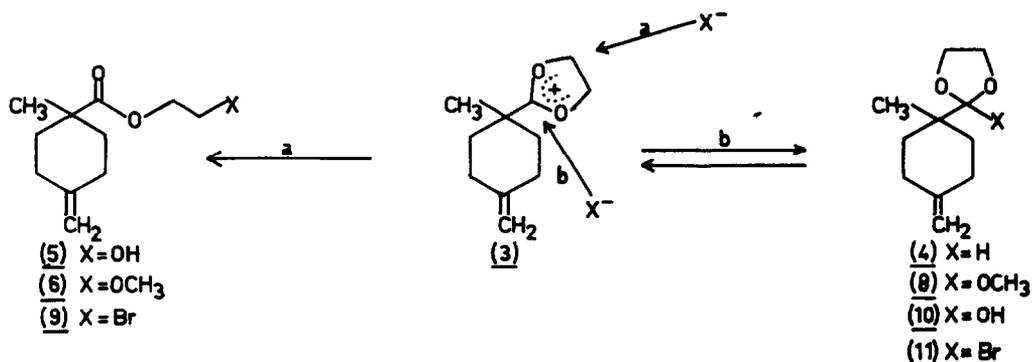


tionsmittel und Solvens um das zunächst in einer solvolytischen Fragmentierung gebildete Dioxolanyliumion konkurrieren^{7,8}). Dementsprechend entsteht aus (1) bei der Solvolyse in wasserhaltigem Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 60° nur der Glycolester (5), in absol. Methanol bildet sich unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch aus 86% (5), 12% (6) und 2% (7). Die Methanolyse unter Zusatz von Pyridin liefert ein Gemisch aus 14% (5), 33% (6) und 53% (7). (5), (6) und (7) wurden mittels präparativer Gaschromatographie isoliert und mit Hilfe authentischer Vergleichspräparate identifiziert.

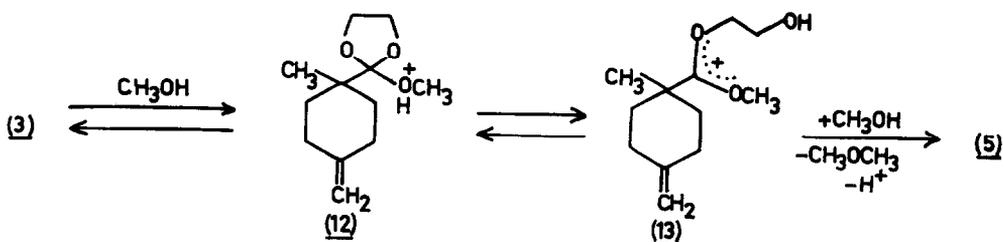
Die Bildung der Ester (6) und (7) läßt sich durch Zusatz von Alkalihydroxiden vollständig unterdrücken. Die Methanolyse in Gegenwart von 4 Äquivalenten LiOH, NaOH oder KOH (24 Stdn. bei 60°) liefert (5) und den Orthoester (8) im Verhältnis 1 : 4. Bei der Umsetzung von (1) mit Natriummethylat in absol. Methanol ist (8) das einzige Reaktionsprodukt. Seine Struktur folgt aus dem NMR-Spektrum: τ = 8.94 (3H, s, -CH₃); 6.81 (3H, s, -OCH₃); 5.92 (4H, m, Dioxolanring); 7.68-8.06 (4H, m, C-3-H, C-5-H); 8.30-8.62 (4H, m, C-2-H, C-6-H); 5.47 (2H, s, =CH₂). - IR-Spektrum: 886, 1640, 3080 cm⁻¹(=CH₂); 1090, 1100 cm⁻¹(C-O-C). (8) ist unter den Reaktionsbedingungen stabil; der Glykolester (5) ist demnach nicht während der Reaktion aus (8) entstanden.

Bei der Umsetzung von (1) mit dem Lithiumbromid-tri-n-Butylphosphinoxid-Komplex⁹) in Benzol bei 80° tritt ebenfalls Fragmentierung und Ringöffnung zum Bromäthylester (9) ein.

Die Entstehung der Produkte (4) bis (9) läßt sich mit Hilfe des, wahrscheinlich über das Ionenpaar (2), zunächst gebildeten Dioxolanyliumions (3) erklären, welches mit dem Nucleophil unter Ringöffnung auf dem Wege a zu den

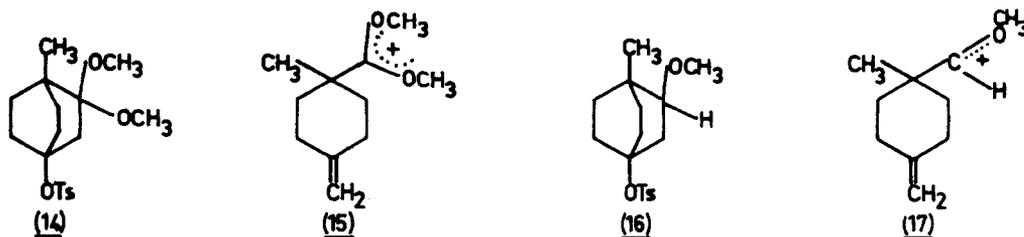


gegenüber den kinetisch kontrollierten Acetalen (8), (10) und (11) thermodynamisch stabileren Estern (5), (6) oder (9) reagiert^{10, 11}). Der auf dem Wege **b** gebildete Orthoester (8) ist nur in alkalischem Medium stabil. Die Bildung des Hydroxyesters (5) bei der Solvolyse in wasserfreiem Methanol läßt sich ebenfalls mit Hilfe der Zwischenstufe (3) erklären, die über das Additionsprodukt (12) reversibel in das isomere Alkoxy-carboniumion (13) übergehen kann¹⁰), aus dem (5) durch Übertragung einer Methylgruppe auf das Lösungsmittel entsteht. Eine ähnliche Reaktion könnte von (13) auch zum Methyl ester (7) führen. Da (7) jedoch nur bei der Methanolyse in Gegenwart von Pyridin in größerer Menge gefunden wird, darf man annehmen, daß es erst nachträglich aus (5) bzw. (6) durch eine Umesterung entsteht, welche durch das im Laufe der Solvolyse gebildete Pyridiumsalz katalysiert wird.



Aus den Ergebnissen dieser solvolytischen Fragmentierungen schließen wir, daß die reduktive Fragmentierung von (1) mit LiAlH₄ in Äther^{3,4}) ebenfalls über das Dioxolanyliumion (3) verläuft und daß auch bei der Reduktion der Meth-

oxytosylate (14) und (16) mit LiAlH_4 ¹²⁾ die Alkoxy-carboniumionen (15) bzw. (17) als Zwischenstufen auftreten¹³⁾.



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

LITERATUR

- 1) VII. Mitteilung über Reduktive Fragmentierungen.- VI. Mitteilung: W.Kraus und C.Chassin, Liebigs Ann.Chem. (1970) im Druck.
- 2) XVI. Mitteilung über Bicyclische Verbindungen.- XV. Mitteilung: vgl.Lit.¹⁾.
- 3) W.Kraus und W.Rothenwöhrer, Tetrahedron Letters 1968, 1013.
- 4) W.Kraus, C.Chassin und R.Chassin, Tetrahedron 25, 3681 (1969).
- 5) P.G.Gassman und J.G.Macmillan, J.Amer.chem.Soc. 91, 5527 (1969).
- 6) vgl. H.C.Brown, E.J.Mead und B.C.Subba Rao, J.Amer.chem.Soc. 77, 6209 (1955); H.C.Brown und K.Ichikawa, ibid. 83, 4372 (1961).
- 7) Zur solvolytischen Fragmentierung in Gegenwart von NaBH_4 vgl. J.A.Marshall und J.H.Babler, J.org.Chemistry, 34, 4186 (1969); C.A.Grob, H.R.Kiefer, H.J.Lutz und H.J.Wilkens, Helv.chim.Acta 50, 416 (1967).
- 8) Zum "Abfangen" von Carboniumionen bei Solvolysen mit NaBH_4 und die Konkurrenz zwischen NaBH_4 und dem Lösungsmittel vgl. Z.Majerski, S.Borčić und D.E.Sunko, Tetrahedron 25, 301 (1969), dort weitere Literatur.
- 9) B.Rickborn und R.Gerkin, J.Amer.chem.Soc. 90, 4193 (1968).
- 10) Vgl. S.Hünig, Angew.Chem. 76, 400 (1964); Angew.Chem.Internat.Edit. 3, 548 (1964).
- 11) Eine derartige Ringöffnung wurde auch von Gassman⁵⁾ bei der solvolytischen Fragmentierung der 2-Tosyloxy-norbornanon-7-äthylenacetale gefunden.
- 12) W.Kraus und C.Chassin, Tetrahedron Letters 1970, im Druck.
- 13) Eine analoge Fragmentierung zu einem Dialkoxy-carboniumion wurde kürzlich bei der Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclobutanon-diäthylacetal mit Dicyclohexyläthylamin beobachtet: W.Kirmse und S.Schneider, Chem.Ber. 102, 2440 (1969).