

CARBOXYONIUM-IONEN DURCH FRAGMENTIERUNG BICYCLISCHER β -CHLORO- UND β -TOSYLOXYKETALE MIT SILBERTETRAFLUORBORAT¹⁾

Wolfgang Kraus und Hans-Michael van de Lee

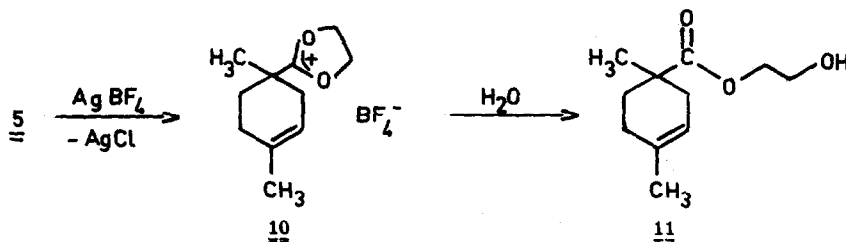
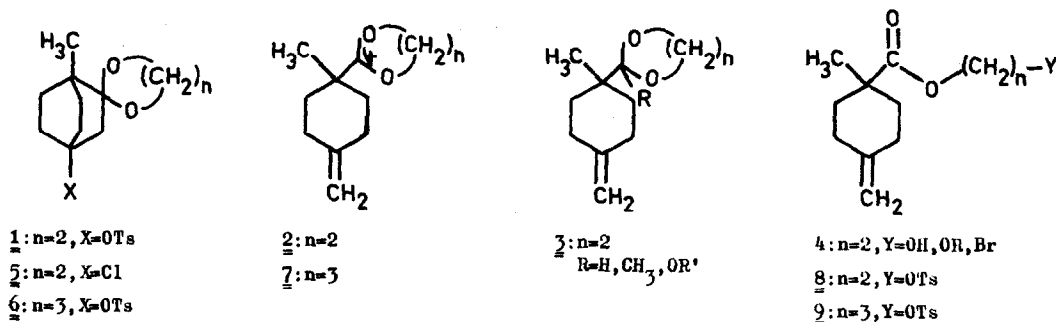
Chemisches Institut der Universität D-74 Tübingen

(Received in Germany 25 October 1972; received in UK for publication 21 November 1972)

Bei der reduktiven und der alkylierenden Fragmentierung von 1-Methyl-4-tosyloxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2)-Äthylenketal (1) mit Lithiumalanat²⁾ oder Grignardverbindungen³⁾ sowie bei den solvolytischen Fragmentierungen zu den Dioxolan-Derivaten (3) bzw. den offenkettigen Verbindungen (4)⁴⁾ wurde bisher das Dioxolanylium-Ion (2) als Zwischenstufe angenommen²⁻⁵⁾. Im folgenden berichten wir erstmals über eine Silberionen-induzierte Fragmentierung eines Ketal-esters des Typs (1) zu einem solchen Dioxolanylium-Ion und dessen NMR-spektroskopischen Nachweis.

Die Reaktion von 1-Methyl-4-chlor-bicyclo(2.2.2)octanon-(2)-Äthylenketal (5) mit Silber-tetrafluorborat in absol. Äther⁶⁾ (24 Stdn. bei Raumtemperatur) ergab ein Produkt, dem auf Grund des NMR-Spektrums (Varian A 60 A, innerer Standard Tetramethylsilan) in Acetonitril (scharfes Singulett (4H) bei $\tau = 4.65$ (Dioxolanylium-Ion⁷⁾), überlagert einem breiten Multi-plett (1H) mit Schwerpunkt bei $\tau = 4.68$ die Struktur des Dioxolanylium-tetrafluorborats (10) zugeordnet wurde. Die Behandlung der Acetonitril-Lösung von (10) mit Wasser ergab den Glykol-ester (11) (NMR(CCl₄): $\tau = 8.82$ (s, 3H, CH₃); 8.35 (s, 3H, CH₃ an C-4), überlagert einem Multi-plett bei 7.60-8.60 (6H, Ringprotonen); 6.12-6.65 und 5.65-5.98 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-O); 4.69 (m, 1H, -CH)). Das bei der Fragmentierung von (5) entstehende Tetrafluorborat von (2) wird demnach unter diesen Reaktionsbedingungen zu (10) isomerisiert.

Die Behandlung der Tosylate (1) und (6) mit Silbertetrafluorborat in Äther ergab dagegen keine Dioxolanylium-Salze, sondern unmittelbar deren Ringöffnungsprodukte (8)⁸⁾ (NMR(CCl₄): $\tau = 8.88$ (s, 3H, CH₃); 7.74-8.75 (m, 8H, Ringprotonen); 5.75-5.82 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-O); 5.43 (breites Singulett, 2H, -CH₂); 7.55 (s, 3H); 2.49 (q, 4H)) bzw. (9)⁸⁾ (NMR(CCl₄): $\tau = 8.89$ (s, 3H, CH₃); 8.55-8.85, 7.80-8.22 (m, 10H, Ringprotonen und C-CH₂-C der Estergruppe); 5.94 (t, J-6Hz, 2H, -O-CH₂-); 5.89 (t, J-6Hz, 2H, -O-CH₂-); 5.47 (breites Singulett, 2H, -CH₂); 7.55 (s, 3H); 2.50 (q, 4H)). Die Bildung von (8) und (9) zeigt, daß die Reaktion der Tosylate (1) und (6) mit Silbertetrafluorborat zwar ebenfalls unter Fragmentierung zu den Dioxolanylium-



Ionen ($\underline{2}$) bzw. ($\underline{7}$) verläuft, daß diese jedoch unter den Reaktionsbedingungen vom Tosylat-Ion angegriffen werden ¹⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1) H.-M. van de Loo, Diplomarbeit Universität Tübingen 1971.
- 2) W. Kraus und W. Rothenwöhler, Tetrahedron Letters 1968, 1013; W. Kraus, C. Chassin und R. Chassin, Tetrahedron 25, 3681 (1969).
- 3) W. Kraus und C. Chassin, Tetrahedron Letters 1970, 1003.
- 4) W. Kraus, C. Chassin und R. Chassin, Tetrahedron Letters 1970, 1277.
- 5) W. Kraus und C. Chassin, Liebigs Ann.Chem. 735, 198 (1970).
- 6) vgl. F. M. Behringer u. S. A. Galton, J.Org.Chemistry 32, 2630 (1967).
- 7) vgl. C. B. Anderson, E. C. Friedrich und S. Winstein, Tetrahedron Letters 1963, 2037; H. H. Hart und D. A. Tomalia, Tetrahedron Letters 1967, 1347.
- 8) Zur Identifizierung wurden ($\underline{8}$) und ($\underline{9}$) auf unabhängigem Wege durch Fragmentierung von 1-Methyl-4-tosyloxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) mit der Mononatriumverbindung von Athylen-glykol^{1,9)} bzw. 1,3-Propanediol und nachfolgende Tosylierung dargestellt¹⁾.
- 9) C. Chassin, Dissertation Universität Tübingen 1970.
- 10) vgl. S. Hünig, Angew.Chem. 76, 400 (1964); Angew.Chem. internat. Edit. 3, 548 (1964).