

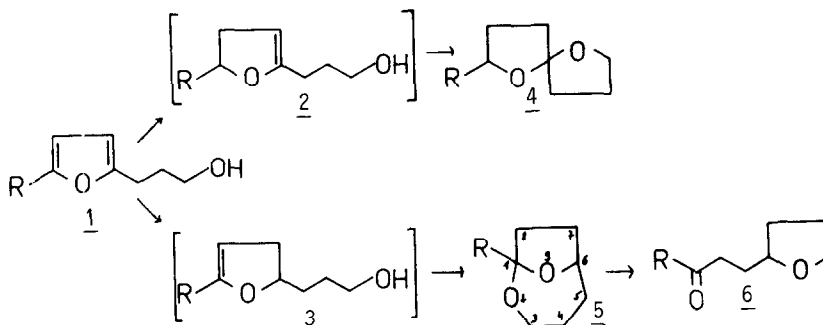
2,9-DIOXABICYCLO[4.2.1]NONAN - DARSTELLUNG, MASSENSPEKTROSKOPIE UND UMLAGERUNG EINES NEUEN HETEROCYCLISCHEN SYSTEMS

Wittko Francke* und Wolfgang Reith

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, West-Germany

Abstract: Nine different methyl-substituted compounds of a new acetal system 5 are synthesized from 4-(5-methyl-2-furyl)alkanoles 1 and are rearranged to ketones 6; mass spectroscopic fragmentation patterns are described.

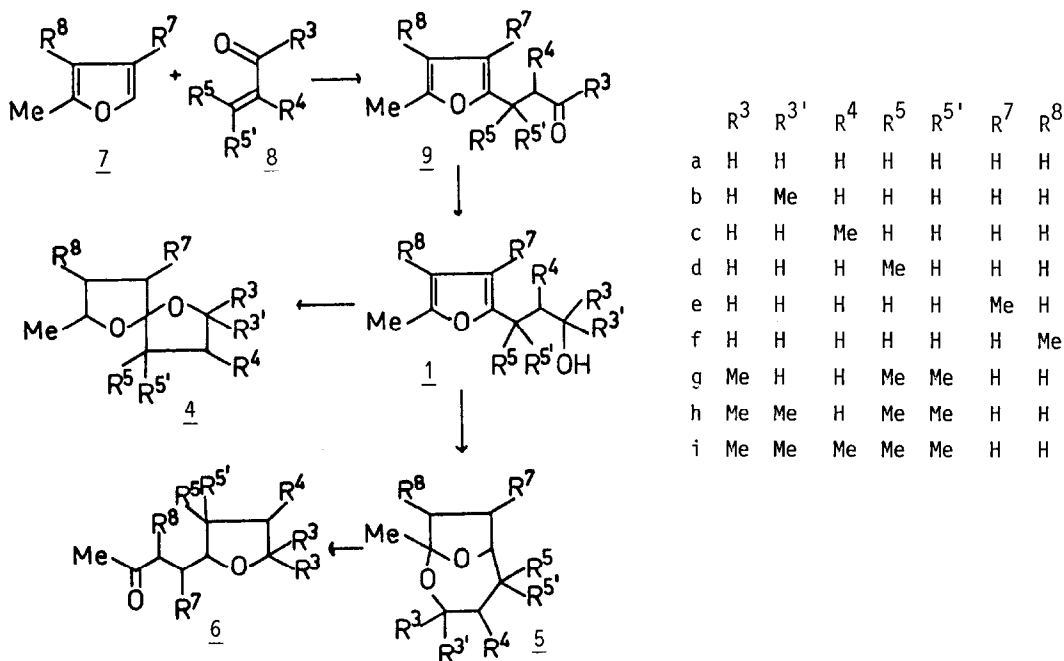
Die katalytische Hydrierung von Furylalkoholen 1 führt nicht nur zu den entsprechenden Tetrahydrofurylalkoholen sondern über die Dihydrofurane 2 auch zu den Spiroacetalen 4¹⁾. Es gelang uns nun zu zeigen, daß für R = Alkyl über die Dihydrofurane 3 auch bicyclische Acetale des bisher nicht beschriebenen 2,9-Dioxabicyclo[4.2.1]nonan-Systems 5 entstehen, die sehr leicht in Tetrahydrofurylketone 6 umlagern.



Vertreter von 5 mit Alkylsubstituenten in Stellung 1 und/oder 3 können sich prinzipiell aus entsprechenden Oxoalkandiolen bilden. Da ähnliche Acetale als Insektenpheromone bekannt sind²⁾, ist die Existenz von 5 und/oder 6 als Grundsystem von Naturstoffen nicht unwahrscheinlich. Synthese und massenspektroskopischer Zerfall dieser Systeme wurde von uns daher näher untersucht.

Die Alkohole 1 werden durch Reduktion der aus 7 und 8 erhältlichen Furylketone 9 synthetisiert und mit Pd/C hydriert¹⁾. Die Acetale 5 werden von 4 durch präparative Gaschromatographie getrennt. Das Produktverhältnis 4:5 hängt vom Substitutionsgrad, -ort und der Umlagerungsgeschwindigkeit 5 → 6 ab.

5 und 6 werden massenspektroskopisch und, soweit präparativ gaschromatographisch in die Isomeren trennbar, kernresonanzspektroskopisch charakterisiert. Die Struktur von 5a und 6a wird zusätzlich durch unabhängige Synthese aus 2-Methyl-2-(3-oxopropyl)-1,3-dioxolan³⁾ und



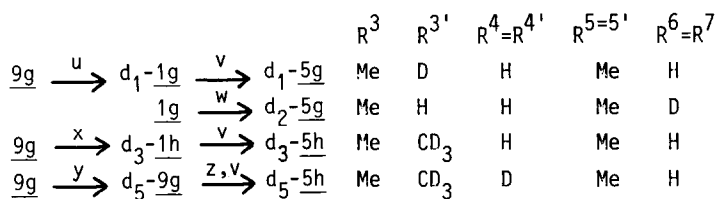
dem Lithiumsalz des Tetrahydropyranylpropargylethers mit anschließender Hydrierung und saurer Aufarbeitung gesichert.

Stellvertretend wird die Synthese von 5h und 6h beschrieben:

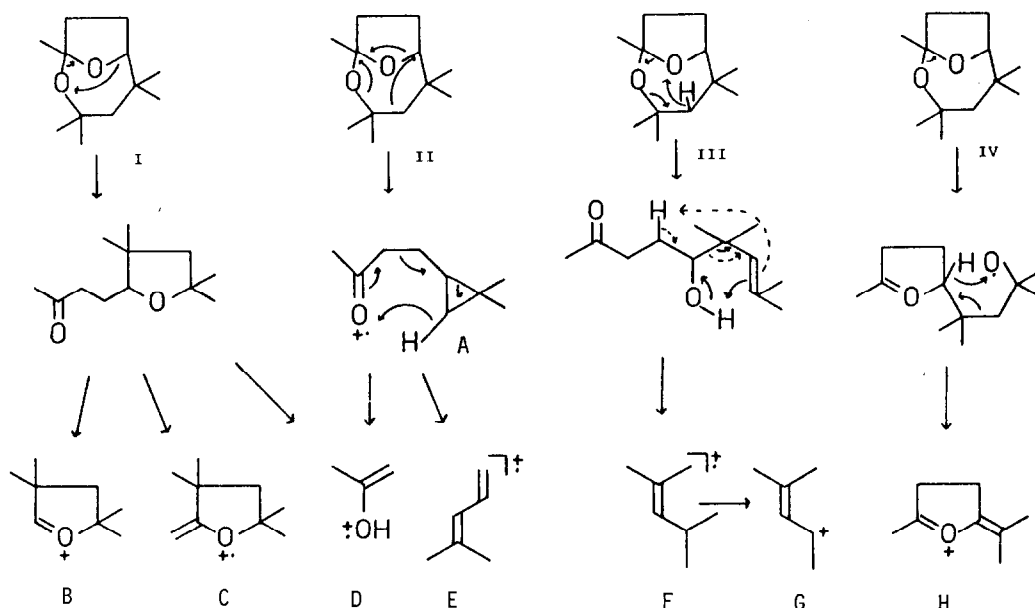
2-Methylfuran wird mit Mesityloxid unter sauren Bedingungen zu 4-Methyl-4-(5-methyl-2-furyl)-2-pentanon (9h)⁴⁾ umgesetzt. Ausbeute 71 %, Kp: 102⁰/12 mm, n_D^{20} : 1.4703, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4(s,6H) 1.7(s,3H) 2.2(s,3H) 2.6(s,2H) 5.7(s,2H). Reaktion mit Methylmagnesiumiodid in Ether liefert 62 % 2,4-Dimethyl-4-(5-methyl-2-furyl)-2-pentanol (1h), Kp: 115⁰/13 mm, n_D^{23} : 1.4749, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0(s,3H) 1.3(s,6H) 1.8(s,2H) 2.2(s,3H) 5.8(s,2H). Hydrierung nach Lit.¹⁾ liefert 44 % 1,3,3,5,5-Pentamethyl-2,9-dioxabicyclo[4.2.1]nonan (5h). Kp: 94-95⁰/16 mm, ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.60 1.20 1.22 1.55 und 1.62(je s, je CH₃) 1.13 (²J=14.8 Hz, ⁴J=1.4 Hz, 4'-H) 1.4-1.65 (m,4-H,7'-H und 8'-H) 1.78 (²J=11.8 Hz, ³J=6.6, 8.0 und 10.0 Hz, 7-H) 1.93 (²J=10.0 Hz, ³J=8.0 und 0.3 Hz, 8-H) 3.85 (³J=8.0 und 6.6 Hz, ⁴J=1.4 Hz, 6-H). 5h lagert sich langsam, in saurer Lösung schnell in 6h um. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.86 0.87 1.15 1.25 und 1.68 (je s, je CH₃) 1.45 (s,2H) 1.51-1.69 (m,2H) 2.17 (²J=15.6 Hz, ³J=8.8 und 7.2 Hz,1H) 2.46 (²J=15.6 Hz, ³J=8.6 und 6.2 Hz, 1H) 3.30 (³J=9.8 und 3.2 Hz, 1H); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 206.16(s) 85.05(d) 77.44(s) 55.26(t)42.07(d) 41.34(t) 30.44(q) 29.54(t oder q) 29.44 (t oder q) 26.08(q)24.10(q) 23.12(q). MS (80 eV): 198(M⁺,1) 140(32) 98(35) 83(100) 43(45).

Das abgebildete Fragmentierungsschema faßt am Beispiel von 5h die Bildung charakteristischer Bruchstücke in den Massenspektren zusammen.

Mono-, di-, tri- und pentadeuterierte Acetale sind gemäß folgendem Syntheschema zugänglich und liefern signifikante Massenverschiebungen in den Spektren:



u: $LiAlD_4$ v: H_2 w: D_2 x: CD_3MgI y: $NaOD/D_2O/MeOD$ z: CH_3MgI



	M^+	M-15	A	B	C	D	E	F	G	H	
a	142 (5)	43 (100)	127 (1)	112 (25)	71 (45)	84 (17)	58 (35)	54 (20)		97 (12)	
b	156 (1)	43 (100)	141 (2)	112 (21)	85 (12)	98 (5)	58 (20)	54 (10)	56 (8)	41 (19)	97 (15)
c	156 (2)	43 (100)	141 (3)	126 (38)	85 (23)	98 (15)	58 (12)	68 (53)	56 (15)	41 (22)	97 (29)
d	156 (2)	43 (100)	141 (1)	126 (7)	85 (24)	98 (18)	58 (11)	68 (40)	56 (33)	41 (31)	111 (8)
e	156 (1)	43 (100)	141 (1)	126 (3)	71 (53)	98 (5)	58 (8)	68 (21)			111 (16)
f	156 (4)	43 (100)	141 (1)	126 (5)	71 (44)	84 (5)	72 (7)	68 (46)			111 (7)
endo g	184 (1)	43 (100)	169 (3)	140 (10)	113 (7)	126 (7)	58 (3)	82 (87)	84 (53)	69 (70)	125 (3)
exo g	184 (1)	43 (100)	169 (3)	140 (3)	113 (4)	126 (8)	58 (3)	82 (32)	84 (75)	69 (100)	125 (2)
h	198 (2)	43 (63)	183 (3)	140 (23)	127 (2)	140 (23)	58 (4)	82 (100)	98 (18)	83 (65)	125 (6)
i	212 (2)	43 (100)	197 (2)	154 (18)	141 (-)	154 (18)	58 (9)	96 (86)	112 (18)	97 (69)	125 (-)

Die wesentlich peakärmeren Massenspektren von 6 finden sich im Fragmentierungsverhalten von 5 wieder. Die Umlagerung ist offenbar auch durch Elektronenstoß induzierbar und führt zu den über Weg I gebildeten Ionen. Die Wasserstoffübertragung in A (Weg II) erfolgt aus der δ -Position unter Öffnung des Dreirings, da in d_5 -5g m/z: 82 nicht, wie für eine McLafferty-Umlagerung aus der γ -Position zu erwarten, zu m/z: 84 sondern zu m/z: 83 wird. Die höher substituierten Vertreter zeigen neben dem Acyliumion m/z: 43, das fast immer zum Basision wird, sehr intensive Bruchstücke bei m/z: 69/84 (5g), 83/98 (5h) sowie 97/112 (5i). Durch Hochauflösung werden für die genannten Fragmente sauerstoffhaltige Ionen ausgeschlossen. Die deuterierten Verbindungen führen zur Formulierung des Zerfallswegs III, in dem - wie auch bei IV - ein Wasserstoffatom über eine Sechsring-Elektronenverschiebung übertragen wird. Die Bildung des Acyliumions sowie die Abspaltung einer Methylgruppe zu $M-15^+$ sind über die Wege I-III möglich und im Zerfallsschema aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die Ionen sind tabellarisch zusammengestellt, die relativen Intensitäten in Klammern angegeben (außer bei 5g sind die Spektren der exo- und endo-Isomeren nicht unterscheidbar).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Literatur:

- 1) W. Francke und W. Reith, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1 und dort zitierte Literatur.
- 2) zur Übersicht siehe z.B.: W. Francke, Habilitationsschrift, Hamburg 1978 und J.M. Brand, Y.C. Young und R.M. Silverstein, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe 37, 1 (1979).
- 3) J.A. Bulat und H.J. Liu, Can. J. Chem. 54, 3869 (1976).
- 4) Y.K. Yur'lev, N.S. Zefirov und A.A. Shteinman, J. Gen. Chem. USSR 33, 1132 (1963) u. 30, 3719 (1960).