

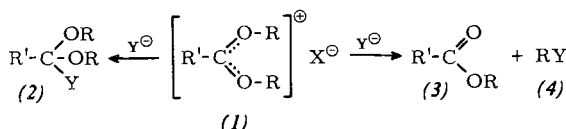
## Alkylierungen mit Dialkoxycarbonium-Salzen

Von Dr. S. Kabuß

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Herrn Professor A. Lüttringhaus zum 60. Geburtstag gewidmet

Dialkoxycarbonium-Ionen (1)<sup>[1]</sup> sind typische ambidente Kationen<sup>[2]</sup>, die mit Nucleophilen Y in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder in kinetisch bestimmter Reaktion zu Orthosäurederivaten (2) oder in thermodynamisch bestimmter Reaktion unter Entalkylierung zu Carbonsäureestern (3) zu reagieren vermögen.

(1a) R' = H, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = SbCl<sub>6</sub>(1b) R' = CH<sub>3</sub>, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = SbCl<sub>6</sub>

Bei den Alkylierungsreaktionen (1) → (4) ist das Estermolekül (3) die austretende Gruppe. Da Substitutionsreaktionen um so leichter verlaufen, je schwächer basisch die austretende Gruppe ist, war zu erwarten, daß Dialkoxycarbonium-Salze (1), ähnlich den Trialkyloxonium-Salzen, sehr starke Alkylierungsmittel sind, die auch mit schwachen Nucleophilen unter Transalkylierung zu reagieren vermögen.

Die Versuche bestätigen diese Erwartung: Dialkylamide, Sulfoxide, Nitrile, Äther, Aldehyde und Ketone werden von Dialkoxycarbonium-Salzen in oft sehr schnell verlaufenden Reaktionen quantitativ zu den entsprechenden Salzen alkyliert<sup>[3]</sup>. Selbst Ester höherer Carbonsäuren können mit guter Ausbeute alkyliert werden, wenn sie im Überschuß zugesetzt und die gebildeten niedriger siedenden Ester aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

entweder gleich [z.B. (11), (12)] oder beim Stehen über Nacht [z.B. (7) oder (8)] oder können mit CCl<sub>4</sub> ausgefällt werden.

Die von höheren Carbonsäureestern abgeleiteten Dialkoxycarbonium-Salze, z.B. (1b), reagieren erheblich langsamer und ergeben oft mit schlechteren Ausbeuten unreinere Produkte<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 259]

[1] H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

[2] S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 548 (1964).

[3] Die Alkylierung von Äthern wurde bereits von H. Meerwein et al. beobachtet (Angew. Chem. 72, 927 (1960); siehe auch [4], S. 341).

[4] H. Meerwein in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1965, Bd. VI/3, S. 329.

[5] Nach Befunden von K. Dimroth und P. Heinrich haben arylsubstituierte Dialkoxycarbonium-Salze ebenfalls alkylierende Eigenschaften (Angew. Chem. 78, 714 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 7 (1966)).

## Dialkoxy-arylcarbonium-Ionen als Alkylierungsmittel

Von Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. P. Heinrich

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg

Dialkoxycarbonium-Ionen (1) können mit Nucleophilen (:Nu) entweder unter Addition zu gesättigten 1,1-Dialkoxy-Verbindungen (2) oder unter Alkylieren des Nucleophils zu (3) und Carbonsäureestern (4) reagieren<sup>[1, 1a]</sup>.

Unabhängig von Kabuß<sup>[2]</sup> [(1a) u. (1b)] fanden wir, daß die Dimethoxy-arylcarbonium-Salze (1c) (Fp = 88–90 °C<sup>[1a]</sup>) und (1d) (Fp = 89–91 °C) starke Alkylierungsmittel sind.

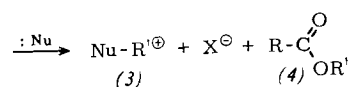
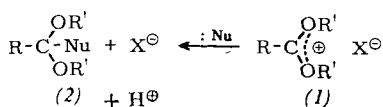
Carbo- nium- salz	Nucleophil	Alkylierungsprodukt X+SbCl <sub>6</sub> <sup>−</sup> ; X <sup>+</sup> ...	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CO—N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(5) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C(=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	131–132	95
(1b)				91
(1a)	CH <sub>3</sub> —CO—N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(6) [CH <sub>3</sub> —C(=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	166–168	97
(1a)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S=O	(7) [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	123–125	92
(1a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡N	(8) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	72–74	90
(1b)				61
(1a)	O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(9) [O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	129 (Z)	87
(1a)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=O	(10) [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	122 (Z)	90
(1a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C=O	(11) [CH <sub>3</sub> —C(=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	133 (Z)	91
(1a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHO	(12) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	130 (Z)	91
(1a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(13) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —C(=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	65–68	92
(1a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(14) [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—C(=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	72–75	62

Dialkoxycarbonium-Salze gehören damit zu den stärksten bisher bekannten Alkylierungsmitteln und übertreffen noch die Trialkyloxonium-Salze. Beispielsweise sind die Salze (10)–(14) durch Umsetzung der Nucleophile mit Trialkyloxonium-Salzen nicht zugänglich<sup>[4]</sup>.

Zur Durchführung der Reaktion verwendet man am besten die aus Orthoameisensäureestern leicht zugänglichen<sup>[3]</sup> unsubstituierten Dialkoxycarbonium-Salze, und zwar in Form der gut kristallisierenden Hexachloroantimonate, z.B. (1a). Zur Lösung des Salzes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man die zu alkylierende Substanz in geringem Überschuß. Die Produkte kristallisieren

So fällt z.B. bei Zugabe von 2,6-Dimethyl-4-pyron zu einer Lösung von (1c) oder (1d) in 1,2-Dichloräthan bereits bei Raumtemperatur sofort 4-Methoxy-2,6-dimethylpyrylium-fluoroborat (Ausb. ca. 60%) aus.

Brenzcatechin liefert jedoch mit (1c) in Äthylenchlorid unter den gleichen Bedingungen keine nachweisbaren Mengen an Brenzcatechin-mono- oder -dimethyläther (Guajacol bzw. Veratrol), sondern wird an (1c) addiert. Aus dem sofort ausfallenden Produkt erhält man nach Wasser-Zugabe Benzoesäure-(o-hydroxyphenyl)ester. Will man beide OH-Gruppen des Brenzcatechins an (1c) zum Orthobenzoesäure-methyl-



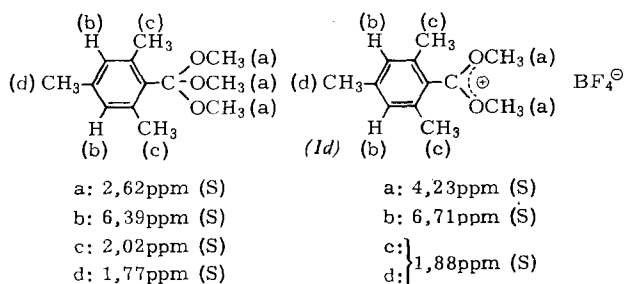
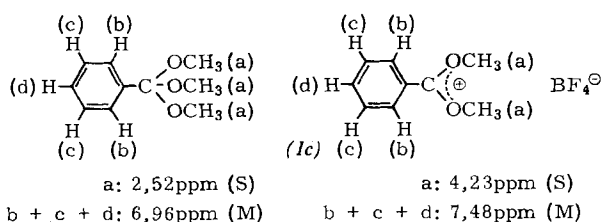
(1)

- (a), R : H; R' : CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X<sup>⊖</sup> : SbCl<sub>6</sub><sup>⊖</sup>  
 (b), R : CH<sub>3</sub>; R' : CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X<sup>⊖</sup> : SbCl<sub>6</sub><sup>⊖</sup>  
 (c), R : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' : CH<sub>3</sub>; X<sup>⊖</sup> : BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>  
 (d), R : 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; R' : CH<sub>3</sub>; X<sup>⊖</sup> : BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>

(o-phenylen)ester addieren, setzt man Brenzcatechin mit Orthobenzoesäure-trimethylester und einer katalytischen Menge einer starken Säure, z. B. 2-Hydroxy-5-sulfobenzoesäure, um, wobei die Stufe (1c) durchlaufen werden muß<sup>[3]</sup>.

Das Kation des aus 2,4,6-Trimethyl-orthobenzoesäure-trimethylester mit wasserfreier HBF<sub>4</sub> in Äther leicht kristallisiert erhältlichen Salzes (Ausb. 93%) (1d) kann aus sterischen Gründen Brenzcatechin nicht mehr addieren, sondern nur zu Guajacol (Ausb. 83%) methylieren.

(1c) ist ein erstes Beispiel für ein reaktives ambidenten Kation, bei dem die normalerweise begünstigte kinetisch kontrollierte Addition durch eine hohe Aktivierungsschwelle aus sterischen Gründen in Richtung der thermodynamisch begünstigten Alkylierung gelenkt wird<sup>[4]</sup>.



Wie die NMR-Spektren von (1c) und (1d) in flüssigem SO<sub>2</sub> bei -10 °C (TMS als äußerer Standard) zeigen, ist die chemische Verschiebung der OCH<sub>3</sub>-Protonen bei (1c) und (1d) gleichgroß; die Polarisierung der OCH<sub>3</sub>-Gruppen dürfte in beiden Kationen also etwa gleich sein. Untersuchungen mit p-substituierten Kationen (1c) sind im Gang.

Eingegangen am 20. Juni 1966 [Z 271]

[1] H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 (1956); H. Meerwein in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, Bd. VI/3, S. 299, 329.

[1a] H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

[2] S. Kabuß, Angew. Chem. 78, 714 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 7 (1966).

[3] K. Dimroth, P. Heinrich u. K. Schromm, Angew. Chem. 77, 863 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 873 (1965).

[4] S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 548 (1964).

## Darstellung und Eigenschaften von Imidazol-2-carbaldehyd

Von Prof. Dr. H. Schubert und cand. chem. W.-D. Rudolf

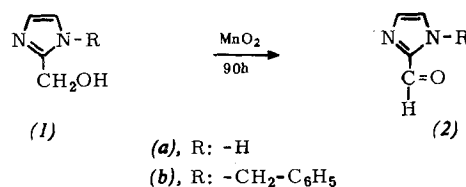
Institut für Organische Chemie der Universität Halle

Herrn Professor A. Lüttringhaus zum 60. Geburtstag gewidmet

Von den beiden Imidazolcarbaldehyden ist der 4(5)-Carbaldehyd lange bekannt<sup>[1]</sup>. Anomalien in seinem Verhalten (keine Benzoin- und Cannizzaro-Reaktion) lassen den Vergleich mit dem 2-Carbaldehyd wünschenswert erscheinen.

Die Oxidation von 2-Methylimidazol mit SeO<sub>2</sub> in Dioxan oder Xylol kommt über eine Adduktbildung nicht hinaus. Wird ein Gemisch der Komponenten über den Schmelzpunkt der Base erhitzt, so wird der Imidazolring weitgehend zerstört. Oxidationsverfahren, mit denen der Imidazol-4(5)-carbaldehyd aus 4(5)-Hydroxymethylimidazol zugänglich ist, lassen sich auf die 2-Hydroxymethylimidazole (1a) und (1b) nicht übertragen. Nur mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und mit Kaliumperoxodisulfat<sup>[2]</sup> konnten wir eine sehr schwache, präparativ nicht lohnende Dehydrierung beobachten.

Wir fanden, daß die Umsetzung von (1a) und (1b) mit der 6-fachen Menge von aktiviertem Mangandioxid-B<sup>[3]</sup> in wasserfreiem Äther, Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur die Imidazol-2-carbaldehyde liefert.



Imidazol-2-carbaldehyd (2a) fällt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit 70 % Ausbeute kristallin an. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation im Vakuum oder durch Umkristallisieren aus Wasser. Man erhält farblose Kristalle vom Fp = 204 °C im zugeschmolzenen Rohr, ν<sub>CO</sub> = 1700 cm<sup>-1</sup>, λ<sub>max</sub> = 285 mμ, ε = 12500 (in Alkohol), 2,4-Dinitrophenylhydrazon/HClO<sub>4</sub> (aus 50-proz. Essigsäure) Fp = 308 °C. (Zers.). In Analogie zum Verhalten des 4(5)-Carbaldehyds tritt keine Benzoin- und Cannizzaro-Reaktion ein. Es entstehen braune, teerartige Produkte, die sich nicht aufarbeiten ließen.

Der auf gleichem Wege dargestellte 1-Benzylimidazol-2-carbaldehyd (2b) vom Kp = 128 °C/4 Torr zeigt die üblichen Carbylreaktionen: Oxim vom Fp = 167 °C (aus Alkohol), Semicarbazon vom Fp = 186 °C (aus verdünntem Alkohol), Phenylhydrazon vom Fp = 169 °C (aus Alkohol), 2,4-Dinitrophenylhydrazon/HClO<sub>4</sub> vom Fp = 224 °C (aus Alkohol) und Hydrochlorid vom Fp = 144 °C (aus Alkohol/Äther). In alkoholischer Lösung tritt die Benzoin-Kondensation glatt ein. Es bildet sich das bei 140 °C schmelzende, hellgelbe 1,1'-Dibenzyl-2,2'-imidazolin. Sein IR-Spektrum bestätigt die hier wie beim Pyridoin<sup>[4]</sup> zu erwartende Endiolstruktur. In siedendem Dioxan wird das Imidazolin durch einen Luftstrom zum praktisch farblosen Diketon, dem 1,2-Bis-(1-benzylimidazol-2-yl)-äthandion vom Fp = 148 °C oxidiert.

Eingegangen am 10. Juni 1966 [Z 263]

[1] F. L. Pyman, J. chem. Soc. (London) 109, 186 (1916).

[2] Z. Horii, K. Sakurai, K. Tomino u. T. Konishi, J. pharmac. Soc. Japan 76, 1102 (1956); Chem. Abstr. 51, 3553 b (1957).

[3] M. Harfenist, A. Bavyly u. W. A. Lazier, J. org. Chemistry 19, 1608 (1954).

[4] H. R. Hensel, Angew. Chem. 65, 491 (1953).