

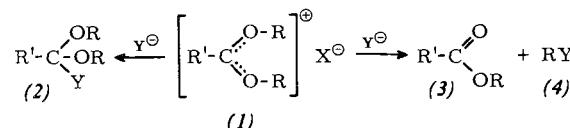
Alkylierungen mit Dialkoxycarbonium-Salzen

Von Dr. S. Kabuß

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Herrn Professor A. Lüttringhaus zum 60. Geburtstag gewidmet

Dialkoxycarbonium-Ionen (1)^[1] sind typische ambidente Kationen^[2], 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 = C₂H₅, X = SbCl₆

(1b) R' = CH₃, R = C₂H₅, X = SbCl₆

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^[3]. 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 CCl₄ ausgefällt werden.

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

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 259]

[1] H. Meerwein, K. Bodenbender, 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^[1, 1a].

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

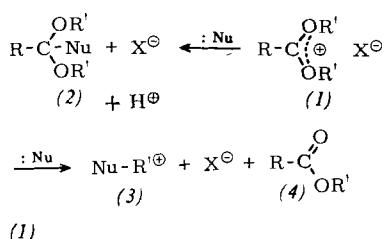
Carbo-nium-salz	Nucleophil	Alkylierungsprodukt X ⁺ SbCl ₆ ⁻ ; X ⁺ ...	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a)	C ₆ H ₅ —CO—N(C ₂ H ₅) ₂	(5) [C ₆ H ₅ —C(=OC ₂ H ₅)—N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺	131–132	95
(1b)				91
(1a)	CH ₃ —CO—N(C ₆ H ₅) ₂	(6) [CH ₃ —C(=OC ₂ H ₅)—N(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	166–168	97
(1a)	(C ₆ H ₅) ₂ S=O	(7) [(C ₆ H ₅) ₂ S=OC ₂ H ₅] ⁺	123–125	92
(1a)	C ₆ H ₅ —C≡N	(8) [C ₆ H ₅ —C≡NC ₂ H ₅] ⁺	72–74	90
(1b)				61
(1a)	O(C ₂ H ₅) ₂	(9) [O(C ₂ H ₅) ₃] ⁺	129 (Z)	87
(1a)	(C ₆ H ₅) ₂ C=O	(10) [(C ₆ H ₅) ₂ C—OC ₂ H ₅] ⁺	122 (Z)	90
(1a)	(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)C=O	(11) [CH ₃ —C(=OC ₂ H ₅)—C ₆ H ₅] ⁺	133 (Z)	91
(1a)	C ₆ H ₅ —CHO	(12) [C ₆ H ₅ —CH=OC ₂ H ₅] ⁺	130 (Z)	91
(1a)	C ₆ H ₅ —CH ₂ —CO ₂ C ₂ H ₅	(13) [C ₆ H ₅ —CH ₂ —C(=OC ₂ H ₅)—OC ₂ H ₅] ⁺	65–68	92
(1a)	(CH ₃) ₂ CH—CO ₂ C ₂ H ₅	(14) [(CH ₃) ₂ CH—C(=OC ₂ H ₅)—OC ₂ H ₅] ⁺	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^[4].

Zur Durchführung der Reaktion verwendet man am besten die aus Orthoameisensäureestern leicht zugänglichen^[3] unsubstituierten Dialkoxycarbonium-Salze, und zwar in Form der gut kristallisierenden Hexachloroantimonate, z. B. (1a). Zur Lösung des Salzes in CH₂Cl₂ 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.

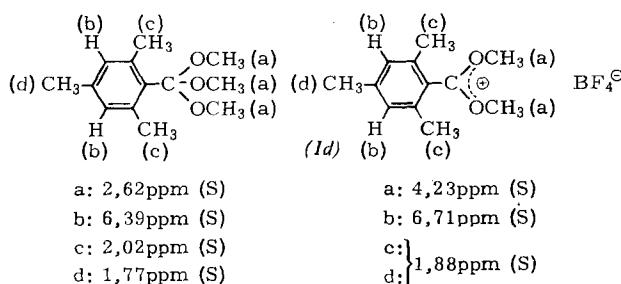
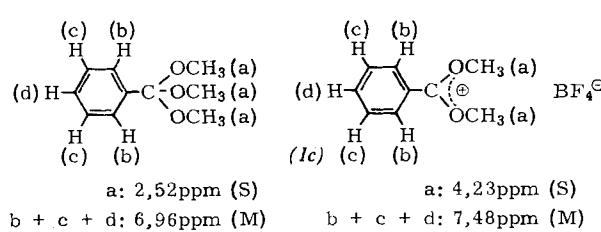
Brenzatechin liefert jedoch mit (1c) in Äthylchlorid unter den gleichen Bedingungen keine nachweisbaren Mengen an Brenzatechin-mono- oder -dimethyläther (Guajacol bzw. Veratrol), sondern wird an (1c) addiert. Aus dem sofort ausfallenden Produkt erhält man nach Wasser-Zugabe Benzoesäure-(o-hydroxyphenyl)ester.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



(a), R : H; R' : CH ₃ , C ₂ H ₅ ;	X [⊖] : SbCl ₆ [⊖]
(b), R : CH ₃ ; R' : CH ₃ , C ₂ H ₅ ;	X [⊖] : SbCl ₆ [⊖]
(c), R : C ₆ H ₅ ; R' : CH ₃ ;	X [⊖] : BF ₄ [⊖]
(d), R : 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ ; R' : CH ₃ ;	X [⊖] : BF ₄ [⊖]

(o-phenylen)ester addieren, setzt man Brenzcatechin mit Orthobenzoësäure-trimethylester und einer katalytischen Menge einer starken Säure, z.B. 2-Hydroxy-5-sulfobenzoësäure, um, wobei die Stufe (1c) durchlaufen werden muß^[3]. Das Kation des aus 2,4,6-Trimethyl-orthobenzoësäure-trimethylester mit wasserfreier HBF_4 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 ambidentes Kation, bei dem die normalerweise begünstigte kinetisch kontrollierte Addition durch eine hohe Aktivierungsschwelle aus sterischen Gründen in Richtung der thermodynamisch begünstigten Alkylierung gelenkt wird^[4].



Wie die NMR-Spektren von (1c) und (1d) in flüssigem SO₂ bei -10 °C (TMS als äußerer Standard) zeigen, ist die chemische Verschiebung der OCH₃-Protonen bei (1c) und (1d) gleich groß; die Polarisation der OCH₃-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]

Darstellung und Eigenschaften von Imidazol-2-carbaldehyd

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

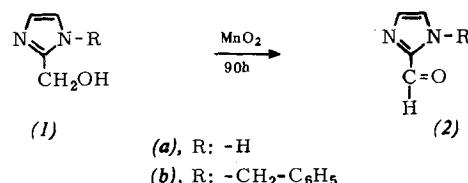
Institut für Organische Chemie der Universität Halle

Herrn Professor A. Lüttringhaus zum 60. Geburtstag gewidmet

Von den beiden Imidazolcarbaldehyden ist der 4(5)-Carbaldehyd lange bekannt^[1]. 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_2 in Dioxan oder Xyol 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_2O_4 und mit Kaliumperoxodisulfat^[21] 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^[3] 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 $F_p = 204^\circ\text{C}$ im zugeschmolzenen Rohr, $\nu_{\text{CO}} = 1700\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 285\text{ m}\mu$, $\varepsilon = 12500$ (in Alkohol), 2,4-Dinitrophenylhydrazone/ HClO_4 (aus 50-proz. Essigsäure) $F_p = 308^\circ\text{C}$. (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 $K_p = 128\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ Torr}$ zeigt die üblichen Carbonylreaktionen: Oxim vom $F_p = 167\text{ }^\circ\text{C}$ (aus Alkohol), Semicarbazone vom $F_p = 186\text{ }^\circ\text{C}$ (aus verdünntem Alkohol), Phenylhydrazone vom $F_p = 169\text{ }^\circ\text{C}$ (aus Alkohol), 2,4-Dinitrophenylhydrazone/ HClO_4 vom $F_p = 224\text{ }^\circ\text{C}$ (aus Alkohol) und Hydrochlorid vom $F_p = 144\text{ }^\circ\text{C}$ (aus Alkohol/Äther). In alkoholischer Lösung tritt die Benzoin-Kondensation glatt ein. Es bildet sich das bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ schmelzende, hellgelbe 1,1'-Dibenzyl-2,2'-imidazoin. Sein IR-Spektrum bestätigt die hier wie beim Pyridoin^[4] zu erwartende Endiolstruktur. In siedendem Dioxan wird das Imidazoin durch einen Luftstrom zum praktisch farblosen Diketon, dem 1,2-Bis-(1-benzyl-imidazol-2-yl)-äthandion vom $F_p = 148\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert.

Eingegangen am 10. Juni 1956 [Z 263]

[1] H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrotter 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. Bodenbner, 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).

[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. Bavley u. W. A. Lazier, J. org. Chemistry 19, 1608 (1954).

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