

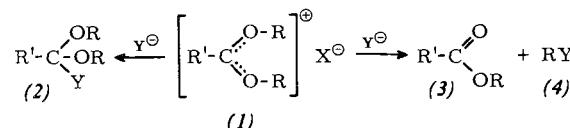
## Alkylierungen mit Dialkoxycarbonium-Salzen

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. 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<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 <sup>+</sup> 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.

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-