

CARBONIUMIONEN ALS ZWISCHENSTUFEN BEI DER REDUKTION VON BICYCLO(2.2.2)OCTYL-TOSYLATEN MIT LITHIUMALUMINIUMHYDRID¹⁾

W. Kraus und C. Chassin

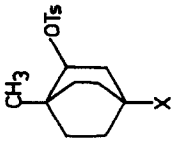

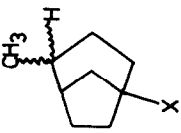
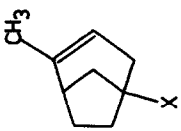
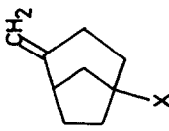
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 23 February 1970; received in UK for publication 12 March 1970)

Die Reduktionen von Alkyltosylaten mit Lithiumalanat^{2,3)} verlaufen normalerweise nach dem S_N2 -Mechanismus³⁾, doch wurden gelegentlich auch Umlagerungen²⁻⁶⁾ und Eliminierungen^{3,4)} beobachtet, die allerdings ebenfalls als bimolekulare Reaktionen bezeichnet werden können. So entstehen nach Cram⁴⁾ die bei der Reduktion der optisch aktiven Phenylbutyl- und Phenylpentyltosylate unter partieller Racemisierung gebildeten gesättigten Kohlenwasserstoffe in einer S_N2 -Reaktion nach vorhergehender Isomerisierung der Tosylate über Phenoniumionen; die Olefinbildung wird entsprechend als bimolekulare trans-Eliminierung formuliert. Im folgenden soll über die Reduktionen einiger an C-4 substituierter 1-Methyl-bicyclo(2.2.2)octyl-2-tosylate mit Lithiumalanat berichtet werden, die über Carboniumionen verlaufen.

1-Methyl-bicyclo(2.2.2)octanol-(2)⁷⁾, 1-Methyl-bicyclo(2.2.2)octan-diol-(2.4)⁸⁾ und 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanol-(2)⁸⁾, sowie 1-Methyl-4-methoxy-bicyclo(2.2.2)octanol-(2)⁹⁾ und das durch Reduktion von 1-Methyl-4-chlor-bicyclo(2.2.2)octanon-(2)¹⁰⁾ zugängliche 1-Methyl-4-chlor-bicyclo(2.2.2)octanol-(2) wurden mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin in die entsprechenden Tosylate (1), (6), (11), (12) und (17) überführt und diese mit einer Suspension von $LiAlH_4$ in Äther reduziert. Die gaschromatographisch ermittelten Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die Reaktionsprodukte wurden mittels präparativer Gaschromatographie isoliert und auf spektroskopischem Wege identifiziert. Die Kohlenwasserstoffe (2), (3), (4) und (5) sowie den Alkohol (7) haben wir bereits früher beschrieben^{11,12)}, (13) wurde durch Umsetzung von 1-Methyl-4-tosyloxy-bicyclo(2.2.2)octan¹²⁾ mit Natriummethylat¹³⁾ erhalten. Die Strukturen (8), (9), (10), (14), (15) und (16) wurden mit Hilfe

Tabelle: Reduktion von (1), (6), (11), (12) und (17) mit LiAlH_4 in Äther.

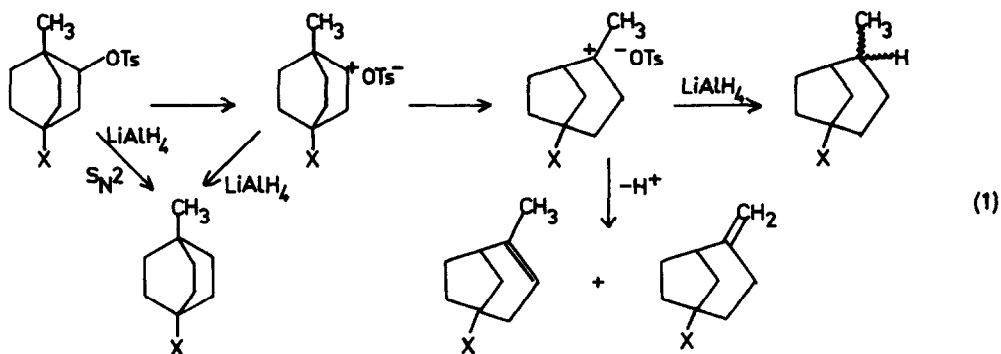
				
(1) X = H ^a d)	(2) 11.5%	(3) ^e 17.5%	(4) 58.5%	(5) 5%
(6) X = OH ^b)	(7) 8%	(8) ^e 7%	(9) 82%	(10) 3%
(11) X = OAc ^a)	(7) 9%	(8) ^e 6%	(9) 81%	(10) 4%
(12) X = OCH ₃ ^a)	(13) 15%	(14) ^e 6%	(15) 76%	(16) 3%
(17) X = Cl ^c)	(18) 24%	(19) ^e 4%	(20) 71%	(21) 1%

a) 6 Stdn. Rückfluß; b) 24 Stdn. Raumtemperatur; c) 24 Stdn. Rückfluß; d) 7.5% nicht identifiziert;

e) exo- + endo-Isomere.

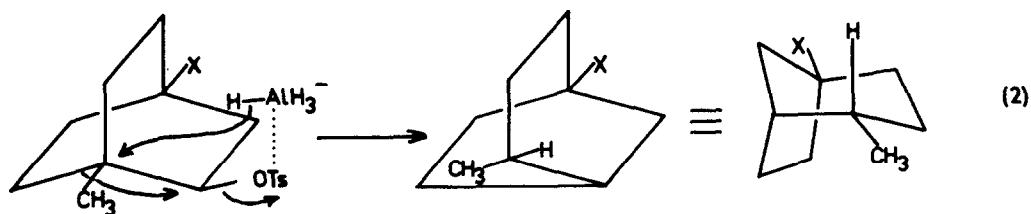
der IR- und NMR-Spektren zugeordnet. Da sich die gesättigten Isomeren (8) und (14) gaschromatographisch nicht vollständig von den Olefinen (9) bzw. (15) trennen ließen, wurden die ungesättigten Komponenten durch Oxidation mit KMnO_4 aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die katalytische Hydrierung der aus (6), (11) und (12) erhaltenen Reduktionsprodukte lieferte (7) und (8) im Verhältnis 5:93 bzw. (13) und (14) im Verhältnis 10:90. Die bei der Reduktion von (17) entstandenen Produkte wurden nicht unmittelbar identifiziert, sondern vor der gaschromatographischen Analyse mit Natrium in flüssigem Ammoniak in die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe (2), (3), (4) und (5) übergeführt.

Aus den Ergebnissen in der Tabelle geht hervor, daß in allen untersuchten Fällen die durch $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion entstandenen Produkte mit 8-24% gegenüber den Umlagerungsprodukten (76 -92%) nur eine untergeordnete Rolle spielen und daß die Umlagerungen weitgehend von Eliminierungen begleitet werden. Wie bei den Solvolysen von (6), (11), (12) und (17)¹³⁾ stellen die umgelagerten Olefine den Hauptanteil. Weiterhin entstehen die Olefine mit endocyclischer und semicyclischer Doppelbindung in ähnlichem Verhältnis nebeneinander wie bei der ionischen Dehydratisierung der tertiären 2-Methylbicyclo(3.2.1)-octanole-(2)¹¹⁾. Daraus läßt sich schließen, daß die Reduktionen gemäß Gleichung (1) ebenfalls über Carboniumionen¹⁴⁾ als Zwischenstufen verlaufen.



Die Möglichkeit einer innermolekularen Umlagerung unter gleichzeitiger Reduktion gemäß Gleichung (2) kann dagegen ausgeschlossen werden, da von (8), (14) und (19) jeweils beide möglichen Isomeren in ungefähr gleichen Mengen ge-

bildet werden. Lediglich bei der Reduktion von (1) deutet ein Überwiegen eines der beiden Isomeren (3) im Verhältnis 3:14,5 darauf hin, daß ein Teil des Kohlenwasserstoffes durch einen solchen Synchronprozess entstanden sein könnte.



Ein weiterer Hinweis auf die Beteiligung von Carboniumionen bei diesen Reduktionen ergibt sich aus dem Einfluß der Substituenten an C-4 auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Die Reduktion von (6) und (11) führt zunächst zu einem Alkoxidion an C-4, dessen induktiver Effekt die Ablösung des Tosylatrests nach S_N1 erleichtert. Dementsprechend werden bei der Reduktion von (6) und (11) weniger S_N2 -Produkte und mehr Umlagerung gefunden als bei (1), (12) und (17). Umgekehrt entstehen aus (12) und (17) mit zunehmendem negativen induktiven Effekt der Substituenten an C-4 vergleichsweise mehr S_N2 -Produkte, entsprechend der kleineren Ablösungstendenz der leaving group nach S_N1 , und somit weniger Umlagerungsprodukte als aus (1), (6) und (11).

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

LITERATUR

- 1) XVII. Mitteilung über Bicyclische Verbindungen.- XVI. Mitteilung: W.Kraus, C.Chassin und R.Chassin, Tetrahedron Letters 1970, im Druck.
- 2) H.Schmid und P.Karrer, Helv.chim.Acta 32, 1371 (1949).
- 3) Vgl. A.Hajós, Komplexe Hydride, S. 209. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1966).
- 4) D.J. Cram, J.Amer.chem.Soc. 74, 2149, 2152 (1952); ibid. 83, 2178 (1961).
- 5) R.H.Starkey und W.H. Reusch, J.org.Chemistry 34, 3522 (1969).

- 6) Über die bei ungesättigten Tosylaten eintretenden Umlagerungen vgl. Lit.^{2,5)}
R.A.Appleton, J.C.Fairlie und R.Mc Crindle, Chem.Commun.(London)1967, 690.
- 7) W.Kraus, Liebigs Ann.Chem. 708, 127 (1967).
- 8) S. Julia und C.Gueremy, Bull.Soc.chim.France 1965, 3002.
- 9) K.Morita, M.Nishimura und Z.Suzuki, J.org.Chemistry 30, 533 (1965); K.Morita und T.Kobayashi, ibid. 31, 229 (1966); K.Morita, M.Nishimura und H. Hirose, ibid. 30, 3011 (1966).
- 10) Z.Suzuki und K. Morita, J.org.Chemistry 32, 31 (1967).
- 11) W.Kraus und R.Dewald, Liebigs Ann.Chem. 689, 21 (1965).
- 12) W.Kraus, C.Chassin und R.Chassin, Tetrahedron 25, 3681 (1969).
- 13) W.Kraus und C.Chassin, unveröffentlichte Versuche.
- 14) Zur Beteiligung von Carboniumionen an der reduktiven Umlagerung von Halogenverbindungen und Epoxiden mit LiAlH_4 vgl. W.G.Dauben und J.L.Chitwood, J.Amer.chem.Soc. 90, 3835 (1968); E.J.Corey und R.S.Glass, ibid. 89, 2600 (1967); R.S.Bly und G.B.Konizer, J.org.Chemistry 34, 2347 (1969).