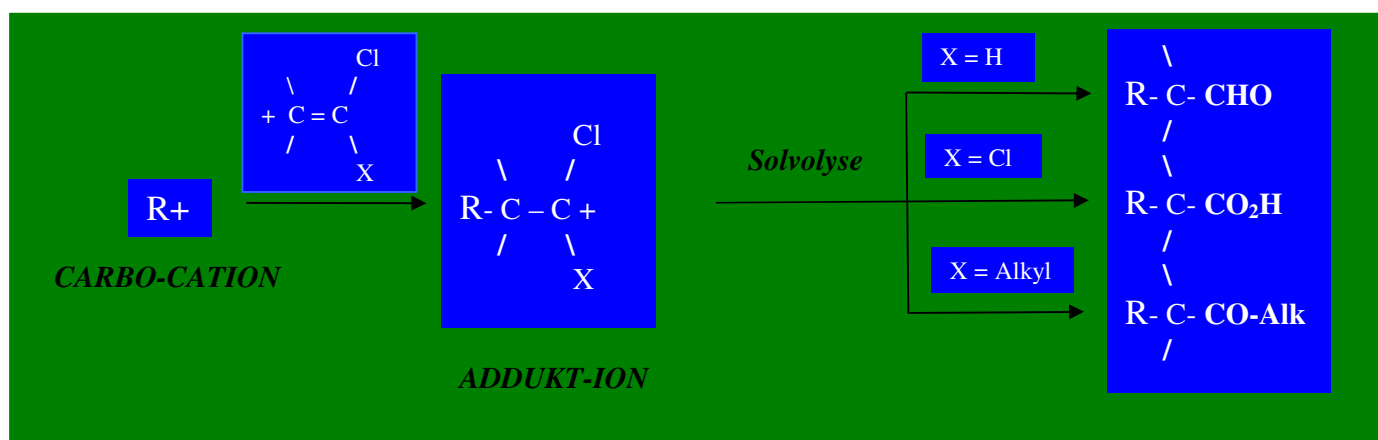


The *BOTT-Reaction*: A Valuable Route to synthesize Aldehydes, Ketones and Carboxylic Acids

Coupling of carbon-carbon linkage and solvolysis of the resulting intermediate represents the principle of so-called "BOTT-Reaction" which provides a valuable method to synthesize aldehydes, ketones and carboxylic acids.

Erläuterungen zum Reaktionsablauf

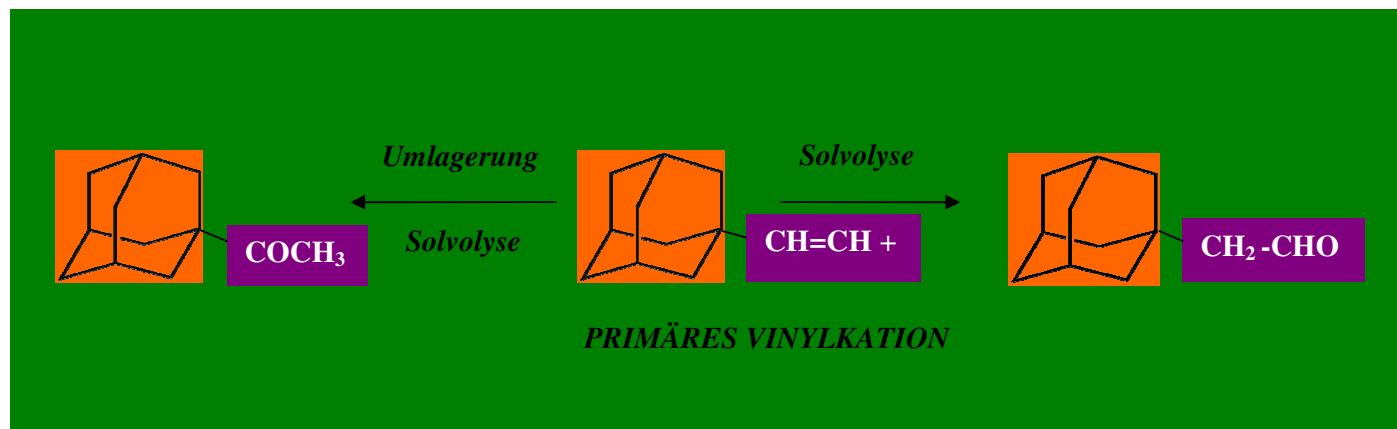
Die nach dem Muster einer *Eintopf-Reaktion* ablaufenden Synthesen benötigen Schwefelsäure als Reaktionsmedium und umfassen die Erzeugung von *Carbo-Kationen*, deren Anlagerung an *Chlorolefine* und die abschließende *Solvolyse* der **kurzlebigen Addukt-Ionen**, bei der die genannten Syntheseprodukte gebildet werden. Als Vorläufer der *Carbo-Kationen* kommen vorzugsweise Olefine, Alkanole und Alkylhalogenide in Betracht.



Entscheidend für den Erfolg der Synthesen sind zwei Merkmale: Bei der kinetisch kontrollierten Bildung der **Addukt-Ionen** darf die konkurrierende Protonierung der *Chlorolefine* keine dominierende Rolle spielen. Infolge der thermodynamisch stark begünstigten Solvolyse – Stufe wird die Knüpfung der Kohlenstoff - Kohlenstoff – Bindung irreversibel. Unabhängig davon besitzen die **Addukt-Ionen** weitere Stabilisierungsmöglichkeiten wie beispielsweise die Ablösung eines Protons aus der β -Stellung oder eine innermolekulare Ringschluß-Reaktion. Diese Prozesse treten als Ausbeute mindernde Vorgänge auf, wenn man als **R^+ 1-Phenyl-alkyl-Kationen** einsetzt.

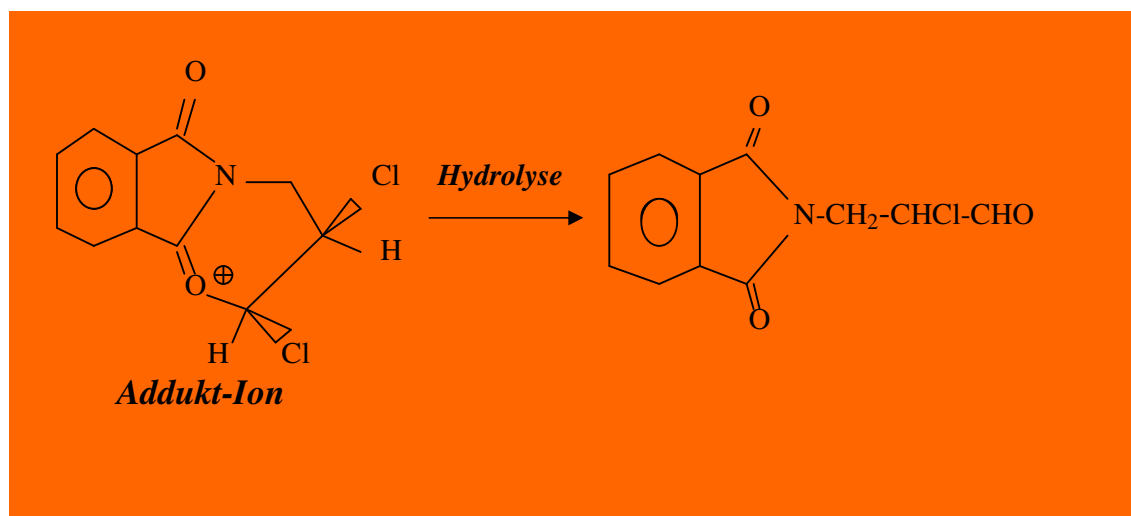
Besondere Anwendungsbeispiele der *BOTT-Reaktion*

Auf dem Wege der Anlagerung von *1-Adamantyl-kationen* an *Acetylen* ließen sich zum ersten Mal **primäre Vinyl-kationen** als besonders energiereiche Zwischenstufen erzeugen:



Von letzteren lagert sich ein kleiner Teil in *sekundäre Vinyl-kationen* um, ehe diese der *Solvolyse* unterliegen.

Reaktionen der *Amidomethyl-kationen* mit *Chlorolefinen* oder *Acetylen* folgen den *Woodward-Hoffmann-Regeln* in der stereoselektiven Bildung einer *heterocyclischen Zwischenstufe*, die erst bei der Zugabe von Wasser zum Syntheseprodukt *hydrolysiert* wird, wie es das Beispiel der Herstellung von **β -Phthalimido- α -chlor-propionaldehyd** durch Anlagerung von *Phthalimidomethyl-Kationen* an *cis-1,2-Dichlorethen* zeigt:

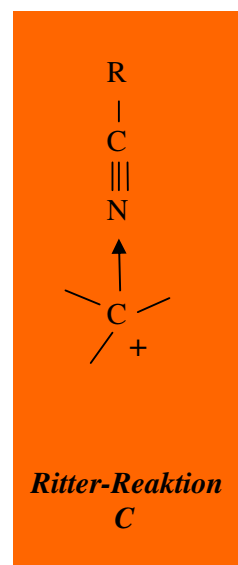
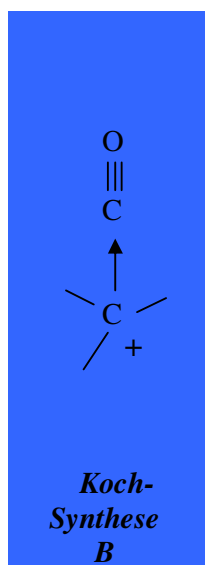
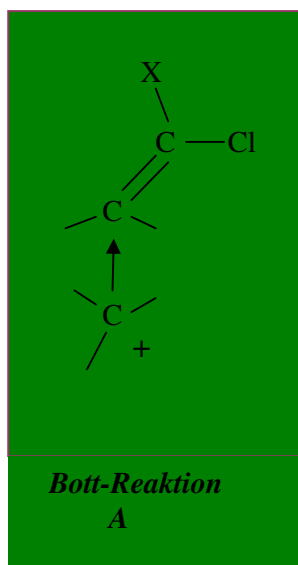


Kennzeichnend für die vorliegenden Umsetzungen der *Amidomethyl-kationen* ist die im Vergleich zu *klassischen Carbo-Kationen* beträchtliche Senkung der Aktivierungsenergie bei der Knüpfung der C-C-Bindung, was sich in den wesentlich niedrigeren Reaktionstemperaturen widerspiegelt.

Schlußbetrachtung

Im Gegensatz zu der unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ablaufenden *Koch-Synthese* oder *Ritter-Reaktion* wird eine erfolgreiche Umsetzung von *1-Chloralkenen* mit *Carbo-Kationen* wesentlich vom Raumbedarf der letzteren bestimmt. Die Erklärung dafür liefert ein Vergleich der Übergangszustände **A**, **B** und **C** dieser drei Reaktionen:

Während bei **A** die σ -*Bindungsgerüste* der zu verknüpfenden C-Atome in nahezu parallel zueinander orientierten Ebenen liegen, ordnen sich bei **B** und **C** alle von der Änderung des Bindungszustands betroffenen Zentren auf einer Geraden an, wodurch störende räumliche Wechselwirkungen weitgehend ausgeschlossen werden.



Dr. Kaspar Bott, Mannheim im September 2009

LITERATURE

Review Articles

K. Bott, H. Hellmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 870.

K. Bott, H. Hellmann, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, Vol. VI, 67, Academic Press, New York, **1971**.

K. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 171.

Patent Applications

K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1933502.

K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1768194.

K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1643799.

K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1568314.

K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1568313.

K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1568312.

K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1518668.