

FRIEDRICH NERDEL, DIETER FRANK
und HANS-JOACHIM LENGERT

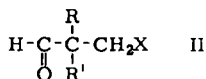
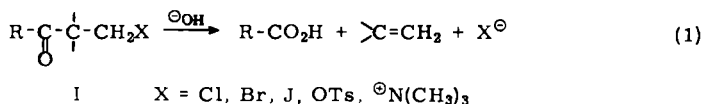
Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen
mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, I

Quartäre Salze von β -Amino-aldehyden und β -Jod-aldehyde

Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie
(Eingegangen am 1. August 1964)

2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-2-dimethylaminomethyl-alkanale-(1) werden durch Mannich-Kondensation aus den entsprechenden α -verzweigten Aldehyden dargestellt. Die quartären Methojodide lassen sich durch Kochen mit wäßriger Natronlauge unter Fragmentierung zu Trimethylamin, Ameisensäure und einem Olefin spalten. — Unter gleichen Bedingungen tritt bei β -Jod-aldehyden analoger Struktur, die aus den Aldolen über die β -Tosyloxy-aldehyde dargestellt wurden, ebenfalls Fragmentierung ein.

Bei der Behandlung von Carbonylverbindungen des Typs I mit wäßrigem oder wäßrig-alkoholischem Alkali tritt neben anderen möglichen Reaktionen ein Zerfall des Moleküls unter C—C-Spaltung ein (Gl. 1). C. A. GROB¹⁾ führte für solche Reaktionen die Bezeichnung „Fragmentierung“ ein.



Bisher wurden Fragmentierungen, die bei geeigneter Substitution des α -Kohlenstoffatoms zur Hauptreaktion werden können, an β -Halogen-carbonsäuren²⁾ und an verschiedenen offenkettigen³⁻⁶⁾ bzw. cyclischen⁷⁻⁹⁾ Ketonen untersucht. Es erschien zwingend, daß diese Fragmentierung allgemein bei Carbonylverbindungen eintreten sollte, die in β -Stellung einen Substituenten tragen, der unter Mitnahme des Bindungselektronenpaares austreten kann.

¹⁾ Experientia [Basel] **13**, 126 [1957].

²⁾ H. H. WASSERMAN in „Steric Effects in Organic Chemistry“, S. 364, J. Wiley & Sons, New York 1956.

³⁾ F. NERDEL, A. HEYMONS und H. GANSAU, Chem. Ber. **91**, 944 [1958].

⁴⁾ F. NERDEL, P. WEYERSTAHL und U. KRETZSCHMAR, Chem. Ber. **92**, 1329 [1959].

⁵⁾ F. NERDEL, H. GOETZ und M. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **632**, 65 [1960].

⁶⁾ H. R. SNYDER und J. H. BREWSTER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1062 [1949].

⁷⁾ A. ESCHENMOSER und A. FREY, Helv. chim. Acta **35**, 1660 [1952].

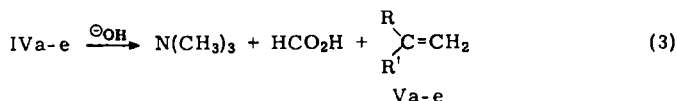
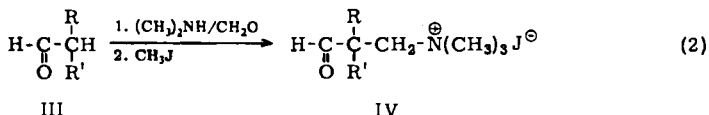
⁸⁾ F. NERDEL, D. FRANK und H. MARSCHALL, Angew. Chem. **74**, 587 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 457 [1962].

⁹⁾ a) J. PLEŠEK, Chem. Listy **49**, 1844 [1955], ref. nach C. A. **50**, 9306f [1956]; b) J. PLEŠEK, Chem. Listy **50**, 1854 [1956], ref. nach C. A. **50**, 16665i [1956].

Wir untersuchten deshalb geeignet substituierte Aldehyde des Typs II, wobei eine mögliche β -Eliminierung, die zum Δ^2 -Aldehyd führen würde, durch entsprechende Substitution ausgeschlossen wurde.

β -AMINO-ALDEHYDE¹⁰⁾

Als geeigneter Substituent bot sich die Trimethylammoniumgruppe an, da β -Aminoaldehyde (entspr. IV) leicht durch Mannich-Kondensation zugänglich sind (Gl. 2).



R, R'-Schlüssel s. Tab. 1

Die Aldehyde IV spalten beim Kochen mit überschüssiger 25–30-proz. wäßriger Natronlauge leicht zu Trimethylamin, Ameisensäure und einem Olefin V (Gl. 3).

Wie von uns bereits früher⁵⁾ gezeigt, wird die Fragmentierung durch den Angriff eines Anions auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom eingeleitet. Dieser Befund erklärt die Beobachtung, daß Aldehyde der Struktur IV erheblich schneller reagieren als vergleichbare Ketone⁸⁾. Die Fragmentierung erfolgt häufig zu Anfang stark exotherm. Eine Übersicht der durchgeführten Fragmentierungen gibt die nachstehende Tabelle.

Tab. 1. Nach Gl. (3) vorgenommene Fragmentierungen

Methojodide der Ausgangs-Mannichbasen	R	R'	Reakt.-Zeit (Std.)	Amin (%)	HCO ₂ H (%)	Olefin (%)
IVa	CH ₃	CH ₃	2	44	20	26 ^{a)}
IVb	CH ₃	C ₆ H ₅	2	98	+ ^{b)}	62
IVc	CH ₃	C ₃ H ₇	1	77	58	50
IVd	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7	85	41	53
IVe	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	4	79	75	38

^{a)} Beim Dimethylaminopivaldehyd-methojodid (IVa) wurde bereits von E. R. ALEXANDER¹¹⁾ im Zusammenhang mit Untersuchungen der Cannizzaro-Reaktion berichtet, daß unter ähnlichen Bedingungen lediglich 37% des aus der Disproportionierung zu erwartenden Alkohols gefunden wurden. Fragmentierungsprodukte fand der Verfasser nicht.

^{b)} Die entstandene Ameisensäure wurde nur qualitativ als Anilinformiat bestimmt.

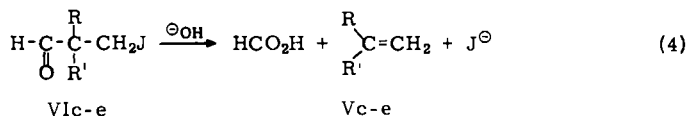
β -JOD-ALDEHYDE¹²⁾

Ganz analog den Aminoaldehyden IV verhalten sich die β -Jodaldehyde VI. Erhitzt man die Aldehyde VI mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, so tritt schon in weniger als einer Stunde Fragmentierung ein (Gl. 4).

¹⁰⁾ Teil der Dissertat. D. FRANK, Techn. Univ. Berlin 1963; vorläuf. Mitteil. vgl. F. NERDEL und D. FRANK, *Angew. Chem.* **75**, 791 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 619 [1963].

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 2593 [1948].

¹²⁾ H.-J. LENGERT, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1964.

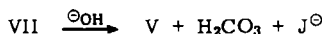
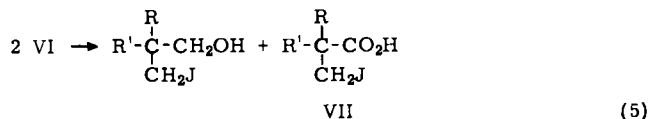


Wegen der leichteren Aufarbeitung wurde meist mit wäßriger Natronlauge hydrolysiert, wobei das Olefin aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann. Eine Übersicht der Ergebnisse gibt die folgende Tabelle.

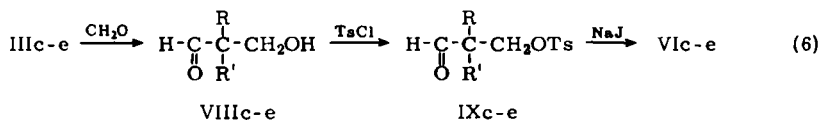
Tab. 2. Fragmentierung der β -Jod-aldehyde VIc—e

	Ausgangsalddehyd R	R'	Reakt.-Zeit (Stdn.)	Olefin (%)	HCO ₂ H (%)
VIc	CH ₃	C ₃ H ₇	1.0	45	43
VI d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1.0	56	44
VIe	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	1.5	52	42

Die Bildung der Olefine V über eine gleichzeitig ablaufende Cannizzaro-Reaktion der β -Jod-aldehyde VI und eine Fragmentierung der so entstandenen β -Jod-carbonsäuren VII²⁾, die zu Kohlensäure führen müßte (Gl. 5), kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da beim Ansäuern des Reaktionsgemischs unter Durchspülen der Apparatur mit Stickstoff keine größeren CO₂-Mengen als in einem Blindversuch nachgewiesen werden konnten.



Die Darstellung der β -Jod-aldehyde VI war nur über einen Umweg möglich (Gl. 6). α -Verzweigte Aldehyde III lassen sich durch Aldol-Reaktion in die β -Hydroxyaldehyde VIII überführen, die mit Tosylchlorid in Pyridin zunächst die entsprechenden Tosylate IX liefern. Diese können in guten Ausbeuten über eine Finkelstein-Reaktion in die Jod-aldehyde VI umgewandelt werden.



R, R'-Schlüssel s. Tab. 2

Der Versuch, die Tosylate IX direkt zu fragmentieren, führte zu teilweise unerwarteten Ergebnissen, über die in Kürze berichtet wird.

Wir danken der GESELLSCHAFT DER FREUNDE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT für die Unterstützung der Arbeit, den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS und den FARBENFABRIKEN BAYER AG für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 in CCl_4 aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Zur gaschromatographischen Untersuchung wurde das Perkin-Elmer-Fraktometer F6--4 benutzt. Alle Chromatogramme wurden mit einer 50-m-Golay-Säule mit Apiezonfett L als stationärer Phase und N_2 als Trägergas aufgenommen.

1. Mannich-Kondensationen

2-Dimethylaminomethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (entspr. *Ive*): 16.5 g (0.13 Mol) *2-Äthyl-hexanal-(1)*, 10.5 g (0.13 Mol) *Dimethylamin-hydrochlorid* und 10.0 g (0.13 Mol) 40-proz. *Formalin*-Lösung werden in 55 ccm Äthanol nach Zusatz von 0.5 ccm konz. Salzsäure 4.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Hydrochlorid der Mannich-Base wird durch Zugabe von Äther als wäbr. Lösung abgeschieden. Die wäbr. Schicht wird mit 50 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt, das sich ölig abscheidende freie *Amin* in Äther aufgenommen, mit MgSO_4 getrocknet und destilliert. Sdp.₁₈ 99–101°, n_D^{20} 1.4460, Ausb. 5.2 g (22%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}$ (185.3) Ber. C 71.20 H 12.51 N 7.54 Gef. C 71.29 H 12.82 N 6.5

Die Verbindung gibt in schwefelsaurem wäbr. Äthanol kein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon.

Methojodid Ive: 2.2 g des vorstehenden *Aminoaldehyds* werden mit 10 g *Methyljodid* 30 Min. im Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von 70 ccm Äther wird weitere 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird möglichst schnell abgesaugt und aus Äthanol kristallisiert. Schmp. 132–135° (Zers.), Ausb. 3.8 g (97%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NOJ}$ (327.2) Ber. C 44.04 H 8.01 J 38.77 N 4.28
Gef. C 44.15 H 8.12 J 38.52 N 4.09

2-Methyl-2-dimethylaminomethyl-pentanal-(1) (entspr. *IVc*): 19.5 g (0.20 Mol) *2-Methyl-pentanal-(1)*, 21.0 g (0.26 Mol) *Dimethylamin-hydrochlorid*, 21.0 g (0.25 Mol) 40-proz. wäbr. *Formalin*, 80 ccm Äthanol und 1 ccm konz. Salzsäure werden 11 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 12.6 g (41%). Sdp.₁₃ 74–76°, $n_D^{20.5}$ 1.4366.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$ (157.2) Ber. C 68.74 H 12.18 Gef. C 68.41 H 12.22

Methojodid IVc: Schmp. 113–115° (aus Äthanol/Äther), Ausb. 76%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NOJ}$ (299.1) Ber. C 40.14 H 7.41 J 42.42 N 4.68
Gef. C 40.86 H 7.38 J 42.19 N 3.84

2-Dimethylaminomethyl-2-äthyl-butanal-(1) (entspr. *IVd*): 19 g (0.19 Mol) *2-Äthyl-butanal-(1)*, 22.6 g (0.28 Mol) *Dimethylamin-hydrochlorid*, 21.0 g (0.25 Mol) 40-proz. wäbr. *Formalin* und 120 ccm Äthanol werden bei pH 3.5 10 Stdn. erhitzt und wie beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 11.3 g (38%), Sdp.₁₄ 77–78°, n_D^{20} 1.4414.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$ (157.2) Ber. C 68.74 H 12.18 Gef. C 68.80 H 12.28

Methojodid IVd: Schmp. 188–189° (aus Äthanol), Ausb. 94%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NOJ}$ (299.1) Ber. C 40.14 H 7.41 J 42.42 N 4.68
Gef. C 40.88 H 7.45 J 42.39 N 4.61

2. β -Hydroxy-aldehyde VIII

Jeweils 1.0 Mol 2-Alkyl-alkanal-(1) (III) und 1.1 Mol Formaldehyd (als 40-proz. wäbr. Lösung) werden mit Methanol homogenisiert und bei 0° unter Rühren mit 75 ccm 1 n NaOH versetzt. Nach etwa 30 Min. dauernder Zugabe wird noch 8 Stdn. gerührt. Die Hauptmenge Methanol wird abdestilliert. Die zurückbleibende wäbr. Phase wird ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet. Die Aldole reagieren nicht mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin.

2-Hydroxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (VIIIe): Sdp.₁₄ 118°, Ausb. 58%.

2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) (VIII d): Sdp.₁₂ 98–99°, Ausb. 44%.

2-Hydroxymethyl-2-methyl-pentanal-(1) (VIII c): Sdp.₁₂ 99–100°, Ausb. 65%.

3. β -Tosyloxy-aldehyde IX

Zu 0.55 Mol *p*-Toluolsulfochlorid in 0.65 Mol absol. Pyridin gibt man unter Kühlung und Rühren 0.50 Mol des jeweiligen Aldols VIII. Die Temperatur soll 20° nicht übersteigen. Nach weiterem 3tägigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Eiswasser versetzt und mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Der Extrakt wird mit Wasser und verd. Schwefelsäure pyridinfrei gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und bei Ölpumpenvak. bis maximal 90° von unumgesetztem Aldol befreit. Die Tosylate fallen als Sirup an und lassen sich nicht unzersetzt destillieren.

2-Tosyloxymethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (IXe): Ausb. 93%.

C₁₆H₂₂O₄S (312.6) Ber. C 61.46 H 7.09 S 10.25 Gef. C 62.03 H 7.75 S 9.69

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 123° (aus Äthanol).

2-Tosyloxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) (IXd): Ausb. 74%.

C₁₄H₂₀O₄S (284.3) Ber. C 59.14 H 7.09 S 11.27 Gef. C 59.25 H 7.26 S 10.49

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 158° (aus Äthanol).

2-Methyl-2-tosyloxymethyl-pentanal-(1) (IXc): Ausb. 92%.

C₁₄H₂₀O₄S (284.3) Ber. C 59.14 H 7.09 S 11.27 Gef. C 59.08 H 7.03 S 10.23

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 157° (aus Äthanol).

4. β -Jod-aldehyde VI

Je 0.1 Mol des entsprechenden β -Tosyloxy-aldehyds IX wird mit 0.1 Mol NaJ in 100 ccm absol. Aceton 10 Stdn. unter intensivem Rühren rückfließend gekocht. Nach Filtration des erkalteten Reaktionsgemischs wird Aceton weitgehend abgezogen. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Die ätherischen Phasen werden mit verd. Na₂S₂O₃-, verd. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abziehen des Äthers wird schnell bei Ölpumpenvak. destilliert. Die β -Jod-aldehyde VI zeigen im IR-Spektrum die normale Carbonyl-Absorption zwischen 1720 und 1723/cm. Bemerkenswert ist, daß im Gebiet um 500/cm keine Absorption der C–J-Valenzschwingung zu beobachten ist.

2-Jodmethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (VIe): Sdp._{0.1} 90–100°, Ausb. 47%.

C₉H₁₇JO (268.1) Ber. C 40.32 H 6.39 Gef. C 40.77 H 6.51

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 130–131° (aus Äthanol).

2-Jodmethyl-2-äthyl-butanal-(1) (VI d): Sdp._{0.04} 80–90°, Ausb. 71%.

C₇H₁₃JO (240.1) Ber. C 35.02 H 5.46 Gef. C 38.40 H 6.02

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 128–129° (aus Äthanol).

2-Methyl-2-jodmethyl-pentanal-(1) (VI c): Sdp._{0.05} 85–95°, Ausb. 63%.

C₇H₁₃JO (240.1) Ber. C 35.02 H 5.46 Gef. C 35.62 H 5.64

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 129° (aus Äthanol).

5. Fragmentierungs-Reaktionen

*Fragmentierung von 2-Methyl-2-dimethylaminomethyl-propionaldehyd-methojodid (IVa)*¹³⁾: 13.6 g (50 mMol) *IVa* werden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Zweihalskolben in wenig Wasser gelöst. An den Kühler sind angeschlossen eine mit 10 ccm konz. Salzsäure/15 ccm Wasser und darauffolgend eine mit 7.5 g Br₂ in 100 ccm CCl₄ gefüllte Waschflasche. Durch den Tropftrichter wird unter starkem Rühren des Kolbeninhalts eine Lösung von 5.0 g (0.125 Mol) NaOH in 10 ccm Wasser zugegeben. Es setzen starke Erwärmung und Gasentwicklung ein. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird unter N₂-Spülung 2 Stdn. bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf etwa 80–100° erhitzt. Die salzsaure Vorlage wird vorsichtig zur Trockne gedampft und ergibt 2.1 g (44%) Trimethylamin-hydrochlorid. Die Br₂-haltige CCl₄-Vorlage wird zur Entfernung des Broms mit wäbr. NaHSO₃-Lösung geschüttelt, neutralisiert und getrocknet. Destillation liefert 2.8 g (26%) 1,2-Dibrom-2-methyl-propan vom Sdp. 147°. Das Reaktionsgut wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 12 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach weitgehendem Abziehen des getrockneten Äthers wird die Ameisensäure mit Anilin gefällt. Ausb. 1.4 g (20%) Anilinformiat, Schmp. und Misch-Schmp. 63°.

*Fragmentierung von 2-Dimethylaminomethyl-2-phenyl-propionaldehyd-methojodid (IVb)*¹⁴⁾: In der vorstehend beschriebenen Apparatur, jedoch ohne Br₂-Vorlage, werden 5.0 g (15 mMol) *IVb* mit 20 ccm 25-proz. Natronlauge (0.125 Mol) innerhalb von 2 Stdn. hydrolysiert. Hier und bei den folgenden Fragmentierungen wird Trimethylamin als Hydrochlorid nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Äthanol bestimmt. Ausb. 1.40 g (98%) Trimethylamin-hydrochlorid, Schmp. 276°. Das alkalische Reaktionsgut wird ausgeäthert, der verbleibende Rückstand nach Ansäuern extrahiert. Die Aufarbeitung ergibt Anilinformiat vom Schmp. 63°. Aus dem Neutralteil werden 1.1 g (62%) *α*-Methyl-styrol (*Vb*) destilliert (Sdp. 160°, n_D^{20} 1.5382), das nach Oxydation mit KMnO₄ Acetophenon liefert (identifiziert als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 248°).

Fragmentierung von 2-Methyl-2-dimethylaminomethyl-pentanal-(1)-methojodid (IVc): 6.0 g *IVc* (20 mMol) in 40 ccm Wasser werden mit 30 g 30-proz. Natronlauge (0.25 Mol) eine Stde. erhitzt. Nach Aufarbeitung erhält man 1.47 g (77%) Trimethylamin-hydrochlorid, 0.55 g (58%) Ameisensäure (als Anilinformiat vom Schmp. 64°) und 0.85 g (50%) 2-Methyl-pentanal-(1) (*Vc*), das nach Oxydation als Methylpropylketon (Schmp. und Misch-Schmp. des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons 144°) identifiziert wird.

Fragmentierung von 2-Dimethylaminomethyl-2-äthyl-butanal-(1)-methojodid (IVd): 11.0 g (37 mMol) *IVd* in 90 ccm Wasser und 75 g (0.475 Mol) 25-proz. Natronlauge werden 5.5 Stdn. erhitzt. Gasentwicklung setzt erst bei sehr starkem Sieden ein. Nach erneutem Zusatz von 15 g NaOH wird weitere 1.5 Stdn. gekocht. Aufarbeitung liefert 2.99 g (85%) Trimethylamin-hydrochlorid vom Schmp. 275°, 0.70 g (41%) Ameisensäure und 1.65 g (53%) 2-Äthyl-butan-(1) (*Vd*), das nach Oxydation zu Diäthylketon als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. und Misch-Schmp. 155°) identifiziert wird.

Fragmentierung von 2-Dimethylaminomethyl-2-äthyl-hexanal-(1)-methojodid (IVe): 14 g (43 mMol) *IVe* in 100 ccm Wasser werden nach Zugabe von 60 g 25-proz. Natronlauge (0.375 Mol) 4 Stdn. bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Aufarbeitung ergibt 3.2 g (79%) Trimethylamin-hydrochlorid vom Schmp. 273–275°, 1.55 g (75%) Ameisensäure und 1.9 g (38%) 2-Äthyl-hexen-(1) (*Ve*) vom Sdp. 120°, n_D^{15} 1.4142, das nach Oxydation Äthylbutylketon liefert, Sdp. 145°, 2,4-Dinitro-phenylhydrazon Schmp. 98.5°.

¹³⁾ C. MANNICH, B. LESSER und F. SILTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 381 [1932].

¹⁴⁾ C. F. HUEBNER und H. A. TROXELL, J. org. Chemistry **18**, 736 [1953].

Fragmentierung von 2-Jodmethyl-2-äthyl-hexanal-(1) (VIe): 20 g (75 mMol) VIe werden mit 80 ccm 30-proz. Natronlauge (ca. 0.8 Mol) 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden Wasser und Olefin aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Nach üblicher Aufarbeitung isoliert man 4.4 g (52%) gaschromatographisch (Ofentemperatur 60°, Trägergas 1.5 ccm/min, FID) reines 2-Äthyl-hexen-(1) (Ve) vom Sdp. 118–120° und n_D^{20} 1.4146. Das NMR-Spektrum zeigt folgende Signale: s 5.38 (2H); q 8.08 (4H); m 8.58 (4H); t 9.01 (3H); t 9.10 (3H). Oxydation des Olefins liefert Äthylbutylketon, das durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 101°) charakterisiert wird. Aus dem Reaktionsgemisch werden nach Ansäuern 42% Ameisensäure (als Anilinformiat) isoliert.

Fragmentierung von 2-Jodmethyl-2-äthyl-butanal-(1) (VIId): 66 g (0.275 Mol) VIId und 120 ccm 30-proz. Natronlauge (ca. 1.2 Mol) werden 1 Stde. so erhitzt, daß das entstehende Olefin langsam abdestilliert. Nach nochmaliger Destillation erhält man 13 g (56%) gaschromatographisch reines (vgl. Ve) 2-Äthyl-buten-(1) (Vd) vom Sdp. 68–70° und n_D^{20} 1.3973. NMR-Spektrum: s 5.37 (2H); q 8.00 (4H); t 8.99 (6H). Oxydation des Olefins liefert Diäthylketon, charakterisiert als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 154°). Ameisensäure wird, wie beschrieben, zu 44% isoliert.

Fragmentierung von 2-Methyl-2-jodmethyl-pentanal-(1) (VIC): 53 g (0.22 Mol) VIC und 100 ccm 40-proz. Natronlauge (ca. 1.4 Mol) werden wie vorstehend umgesetzt. Man isoliert 8.3 g (45%) gaschromatographisch reines (vgl. Ve) 2-Methyl-penten-(1) (Vc) vom Sdp. 64–66°, n_D^{20} 1.3939. NMR-Spektrum: s 5.39 (2H); q 8.10 (2H); s 8.34 (3H); m 8.60 (2H); t 9.11 (3H). Nach Oxydation wird Methylpropylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 144°) isoliert. Ameisensäure entsteht zu 43%.

Die beschriebenen Olefine Vc–e zeigen im IR-Spektrum die erwarteten Absorptionen 3075–3080, 1640–1645 und 885/cm.