

Josef Jančulev¹⁾, Friedrich Nerdel, Dieter Frank²⁾ und Günter Barth³⁾

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektro-negativen Substituenten, III⁴⁾

Über die Bildung von 2-Methoxy-1.1-diäthyl-äthylen und 2-Methoxy-3.3-diäthyl-oxetan aus *p*-substituierten Benzol-sulfonsäureestern des 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanals-(1)

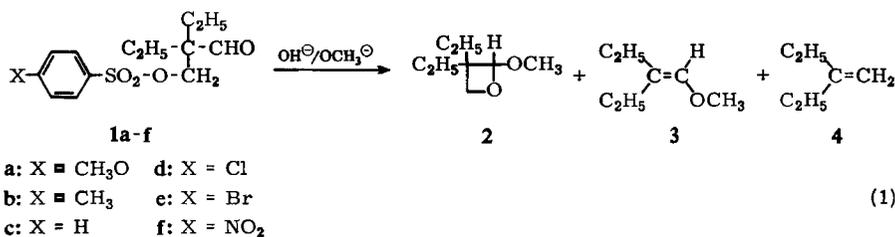
Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

(Eingegangen am 10. August 1966)

Benzolsulfonsäureester des 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanals-(1) (**1a–f**) liefern bei der Umsetzung mit wäßrig-methanolischem Alkali 2-Methoxy-3.3-diäthyl-oxetan (**2**) und 2-Methoxy-1.1-diäthyl-äthylen (**3**). Fragmentierung zu 1.1-Diäthyl-äthylen (**4**) tritt nur als Nebenreaktion auf. Eine Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Elektronegativität des β -Substituenten besteht nicht. Der Enoläther **3** entsteht in einer Sekundärreaktion aus dem Vierringacetal.

In der I. Mitteil.⁴⁾ berichteten wir über die Fragmentierung von β -Jod- und β -Trimethylammonio-aldehyden, die in guten Ausbeuten zu Olefin und Ameisensäure führt.

Das dort als Zwischenprodukt dargestellte Tosylat **1b** lieferte dagegen bei der Reaktion mit wäßrig-methanolischer Natronlauge zu 63% das Vierringacetal **2**, 13% des Enoläthers **3** und 1% des Olefins **4**.



1) Prof. Dr. J. Jančulev, Univ. Skopje, Priv. Anschrift ul. M. Popović 85, Priština, ist z. Zt. Gastprofessor der Techn. Univ. Berlin.

2) Neue Anschrift: Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Obernburg, Forschung Synthese.

3) G. Barth, Diplomarb., Techn. Univ. Berlin 1965.

4) I. Mitteil.: F. Nerdel, D. Frank und H. J. Lengert, Chem. Ber. **98**, 728 (1965); II. Mitteil. F. Nerdel und U. Kretzschmar, Liebigs Ann. Chem. **688**, 61 (1965).

Dieser bemerkenswerte Unterschied zum β -Jod- und β -Trimethylammonio-aldehyd in bezug auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte⁵⁾ (s. Tab.) führte dazu, den Grund in der Elektronegativität des β -Substituenten zu suchen. Es wurden daher *p*-substituierte Ester **1a–f** des 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) dargestellt und unter gleichen Bedingungen solvolysiert.

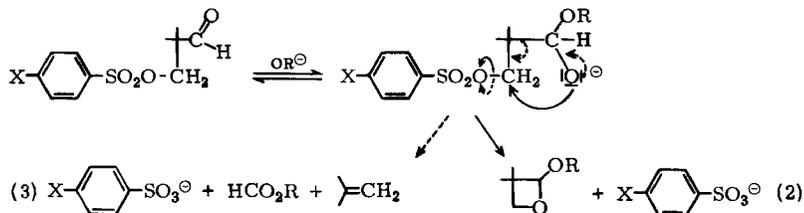
Nach Gl. (1) vorgenommene Umsetzungen der Sulfonsäureester **1a–f**

X	2 (%)	3 (%)	4 (%)
CH ₃ O	65	14	1
CH ₃	63	12	1
H	70	14	2
Cl	64	15	1
Br	70	14	1
NO ₂	73	16	1
2-Jodmethyl-2-äthyl-butanal-(1) ^{a)}	3	—	88

^{a)} Zu Vergleichszwecken unter gleichen Bedingungen umgesetzt.

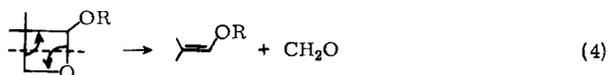
In allen Fällen entstehen als weitere Nebenprodukte 10–15% 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1) und ca. 5% 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-buttersäure.

Die Bildung des Vierringacetals **2** nach (2) dürfte eine der Vierringätherbildung vergleichbare nucleophile Substitution am C _{β} des Ausgangsaldehyds durch ein O-Anion darstellen. Sie wäre damit eine Konkurrenzreaktion zur Fragmentierung (3).



Um zu prüfen, ob der Enoläther **3** durch Zerfall des Acetals in einer Sekundärreaktion entsteht, wurde **2** unter den Solvolysebedingungen unter Rückfluß gekocht. Dabei wurden 83% **2** unverändert zurückerhalten, während sich 15% zu **3** umgesetzt hatten.

Damit läßt sich hierfür ein der thermischen Spaltung von Oxetanen analoger Mechanismus formulieren⁶⁾.



⁵⁾ Über eine analoge Reaktion bei der Umsetzung von Hydroxypivalophenontosylat, vgl. II. Mitteil.⁴⁾ Die physikalischen Eigenschaften (IR-, NMR-, UV-Spektren) solcher Acetale bzw. Ketale werden in Kürze gesondert veröffentlicht.

⁶⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 509, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

Inwieweit das gegensätzliche reaktive Verhalten von β -Jod- und β -Tosyl-aldehyden von der Konformation abhängig ist, wird zur Zeit an geeigneten alicyclischen Verbindungen untersucht.

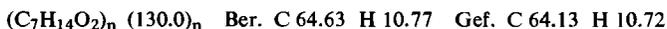
Wir danken dem *Fonds der Chemie* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren in CCl_4 wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian A 60-Spektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen.

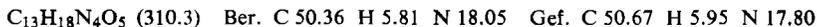
2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1): Das Aldol wird nach bekanntem Verfahren aus *2-Äthyl-butanal-(1)* und 40-proz. Formalin-Lösung dargestellt. Ausb. 54%, Sdp.₁₂ 95°.

Nach 10 Tagen im Kühlschrank ist das ursprünglich sirupöse Aldol zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Zers.-P. 62° (Petroläther 30–70°).



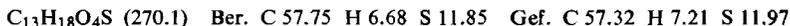
IR (10-proz. Lösung in CCl_4): 3420, 1715, 1110, 1045/cm,
(KBr): 3420, — 1110, 1045/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Sowohl aus dem flüssigen als auch aus dem festen Aldol bildet sich das gleiche Derivat. Schmp. 133° (aus Äthanol).



p-Substituierte Benzolsulfonsäureester 1 des 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanals-(1)

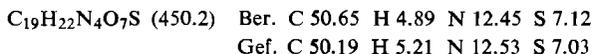
Benzolsulfonsäureester (1c): 97 g (0.55 Mol) *Benzolsulfochlorid* in 158 g (2 Mol) absol. Pyridin werden bei 10–15° portionsweise mit frisch dest. *2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1)* versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird weitere 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, dann nach Gießen auf Eis/verd. Salzsäure wie üblich aufgearbeitet. Das ölige Reaktionsprodukt kann durch Chromatographie an Kieselgel (Petroläther 30–70°/Äther, 10:1) in 2 Substanzen zerlegt werden; die 2. Fraktion ist der gewünschte *Sulfonsäureester*. Ausb. 115 g (85%).



IR: 1730, 1370, 1185/cm.

NMR: 0.70 (s, 1 H), 2.28 (m, 5 H), 5.97 (s, 2 H), 8.44 (q, 4 H), 9.31 τ (t, 6 H).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 171°.



Als 1. Chromatographie-Fraktion wird ein Mono-Sulfonsäureester isoliert, der nach Analyse, Mol.-Gewicht und NMR-Spektrum vermutlich aus einem trimeren Aldol unter Verlust eines Mol. H_2O entstanden sein muß. Diese Verbindung, wie auch die entsprechenden der im folgenden aufgeführten Verbindungen **1**, wurden nicht näher untersucht.

p-Methoxy-benzolsulfonsäureester (1a): Ausb. 73.5%.



IR: 1730, 1370, 1190/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 156° (Zers.).

$C_{20}H_{24}N_4O_8S$ (480.2) Ber. C 49.97 H 4.99 N 11.67 S 6.67
Gef. C 50.12 H 5.17 N 11.78 S 6.96

p-Chlor-benzolsulfonsäureester (1d): Ausb. 77%.

$C_{13}H_{17}ClO_4S$ (304.5) Ber. C 51.27 H 5.59 Cl 11.64 S 10.52
Gef. C 51.41 H 5.68 Cl 11.42 S 10.70

IR: 1720, 1370, 1185/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 173°.

$C_{19}H_{21}ClN_4O_7S$ (484.6) Ber. C 47.10 H 4.33 Cl 7.31 N 11.55 S 6.61
Gef. C 46.93 H 4.39 Cl 7.72 N 11.58 S 6.53

p-Brom-benzolsulfonsäureester (1e): Ausb. 80%.

$C_{13}H_{17}BrO_4S$ (349.0) Ber. C 44.75 H 4.87 Br 22.86 S 9.17
Gef. C 44.61 H 4.63 Br 22.64 S 8.85

IR: 1725, 1370, 1180/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 168° (Zers.).

$C_{19}H_{21}BrN_4O_7S$ (529.1) Ber. C 43.12 H 3.97 Br 15.08 N 10.58
Gef. C 43.63 H 4.03 Br 15.30 N 9.42

p-Nitro-benzolsulfonsäureester (1f): Ausb. 54%, Schmp. 85°.

$C_{13}H_{17}NO_6S$ (315.1) Ber. C 49.54 H 5.40 N 4.45 S 10.15
Gef. C 50.27 H 5.51 N 4.71 S 10.32

IR: 1730, 1530, 1370, 1345, 1310, 1180/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 165° (Zers.).

$C_{19}H_{21}N_5O_9S$ (495.2) Ber. C 46.08 H 4.24 N 14.13 S 6.46
Gef. C 46.67 H 4.42 N 14.41 S 6.39

Solvolyse von 1a–f und 2-Jodmethyl-2-äthyl-butanal-(1)

Jeweils 20 mMol **1** werden in 120 ccm *Methanol* gelöst und mit 60 mMol *NaOH* in 30 ccm Wasser versetzt. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbad ist in allen Fällen vollständiger Umsatz erreicht. Danach wird mit 50 ccm Wasser versetzt und 5 mal mit je 30 ccm spektralreinem Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Lösung wird 3 mal mit 30 ccm Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Der Rückstand der wäßr. Phase wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 10 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach Trocknen des Ätherextraktes mit $MgSO_4$ und Abziehen des Äthers werden durch Kugelrohrdestillation 2 Fraktionen gewonnen:

1. Ameisensäure, Sdp. 90–110°, identifiziert als Aniliniumformiat (Schmp. 69°).
2. 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-buttersäure, Sdp.₁₂ 120–140°.

Methylester: Sdp.₁₂ 91°.

IR: 3550, 1735, 1205, 1045, 1005/cm.

NMR: 6.33 (s, 3 H), 6.35 (s, 2 H), 7.06 (s, 1 H), 8.42 (q, 4 H), 9.17 τ (t, 6 H).

Die Neutralstoffe aus den Tetrachlorkohlenstoff-Extrakten werden durch präparative Gaschromatographie mit einem Wilkens Autoprep A 700 getrennt (20'/3/8'' Al-Säule, 25% LAC (Diäthylenglykolsuccinat) auf Chromosorb W 60/80, 200 ccm $H_2/Min.$, 100°, 0.3 ccm).

1.1-Diäthyl-äthylen (4): vgl. I. Mitteil.⁴⁾

2-Methoxy-1.1-diäthyl-äthylen (3): Sdp. 119°. Identisch mit dem aus 2-Äthyl-butanal-(1)-dimethylacetal dargestellten 3.

IR: 1685, 1140/cm.

NMR: 4.40 (s, 1 H), 6.55 (s, 3 H), 8.13 (q, $J = 7$ Hz, 4 H), 9.04 τ (t, $J = 7$ Hz, 6 H).

Behandlung mit Säure liefert 2-Äthyl-butanal-(1), charakterisiert als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 136°).

2-Methoxy-3.3-diäthyl-oxetan (2): Sdp.₁₂ 65°.

$C_8H_{16}O_2$ (144.0) Ber. C 66.67 H 11.11 Gef. C 66.63 H 11.28

IR: 1385, 1200, 1115, 955/cm.

NMR (HR 100): 5.19 (s, 1 H), 5.98 (d, $J = 4$ Hz, 1 H), 6.07 (d, $J = 4$ Hz, 1 H), 6.70 (s, 3 H), 8.32 (q, $J = 7$ Hz, 2 H), 8.36 (q, $J = 8$ Hz, 2 H), 9.13 (t, $J = 7$ Hz, 3 H), 9.24 τ (t, $J = 8$ Hz, 3 H).

Acetalspaltung mit wäbr. Säuren liefert 2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 133°.

Quantitative Bestimmung der Neutralanteile

Die naheliegende Bestimmung der Neutralanteile auf gaschromatographischem Wege führte zu falschen Ergebnissen, da festgestellt wurde, daß sich ein Teil des Acetals 2 auf der Säule zersetzt. Die quantitative Auswertung wurde deswegen mit Hilfe der IR-Spektroskopie in einer ca. 2-proz. Lösung der Reaktionsprodukte in Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Als Meßzelle diente eine KBr-Küvette von 0.3 mm Schichtdicke, zum Auskompensieren des Lösungsmittels wurde eine Küvette mit verstellbarer Schichtdicke benutzt.

Zur Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten wurden folgende Banden ausgewählt, deren Extinktionsdiagramme aufgenommen wurden:

2-Methoxy-1.1-diäthyl-äthylen (3)	1685/cm
2-Methoxy-3.3-diäthyl-oxetan (2)	955/cm
1.1-Diäthyl-äthylen (4)	1660 und 890/cm

An Hand von Testmischungen wurde ermittelt, daß der Fehler der Bestimmungsmethode in allen Fällen weniger als 4% beträgt.

[450/65]