

Wolfgang Kirmse und Max Buschhoff

Reaktionen des Methylens mit Paraldehyd Stereochemie der Methylen-Einschiebung in C—H-Bindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 17. September 1968)

Die Photolyse von Diazomethan in Paraldehyd ergab zwei Produkte der Methylen-Einschiebung in C—H-Bindungen (**2** und **3**) und ein Eliminierungsprodukt (**4**). Wie sich mit Hilfe von deuteriertem Diazomethan zeigen ließ, stammt im 2.2.4.6-Tetramethyl-1.3.5-trioxan (**2**) die *axiale* Methylgruppe aus Diazomethan. Die Methylen-Einschiebung verläuft demnach unter *Konfigurationserhaltung*.

In unsere Untersuchungen über Reaktionen des Methylens mit Acetalen und Orthoestern¹⁾ haben wir auch Paraldehyd einbezogen. Handelsüblicher Paraldehyd liegt nach NMR-Untersuchungen²⁾ in der Sesselform mit drei äquatorialen Methylgruppen vor (**1**). Ein weiteres Isomeres mit einer axialen Methylgruppe³⁾ wurde ebenfalls spektroskopisch untersucht^{3,4)}.

Die Photolyse von Diazomethan in Paraldehyd ergab drei Produkte (**2**–**4**), die durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnten. Ihre Konstitution ergibt sich aus den NMR-Daten⁵⁾, die den Strukturformeln angeschrieben sind. 2.2.4.6-Tetramethyl-1.3.5-trioxan (**2**) und 2.4-Dimethyl-6-äthyl-1.3.5-trioxan (**3**) entstehen durch Einschiebung des Methylens in die C—H-Bindungen des Paraldehyds. Acetaldehyd-[1-methoxy-äthyl]-vinyl-acetal (3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxa-octen-(7)) (**4**) ist ein Eliminierungsprodukt, das wahrscheinlich durch primären Angriff des Methylens am Sauerstoff über eine Ylid-Zwischenstufe gebildet wird¹⁾. Das Produktverhältnis **2** : **3** : **4** war 6 : 3 : 1. Die tertiären C—H-Bindungen werden gegenüber den primären um den Faktor 1.5 bevorzugt. Paraldehyd verhält sich gegenüber Methylen ähnlich wie 2-Methyl-1.3-dioxolan¹⁾, jedoch wurde bei **1** keine Einschiebung in C—O-Bindungen beobachtet.

Die Zuordnung der beiden Singulets im NMR-Spektrum von **2** zur axialen und äquatorialen Methylgruppe stützt sich auf die Analogie zu dem oben erwähnten Isomeren des Paraldehyds, dessen eine axiale CH₃-Gruppe bei 1.39 ppm und dessen zwei äquatoriale Methylgruppen bei 1.24 ppm absorbieren⁴⁾. Auch bei 4.4.6- und 4.4.5-Trimethyl-1.3-dioxan⁶⁾ und

¹⁾ W. Kirmse und M. Buschhoff, Chem. Ber. 102, 1087 (1969), vorstehend.

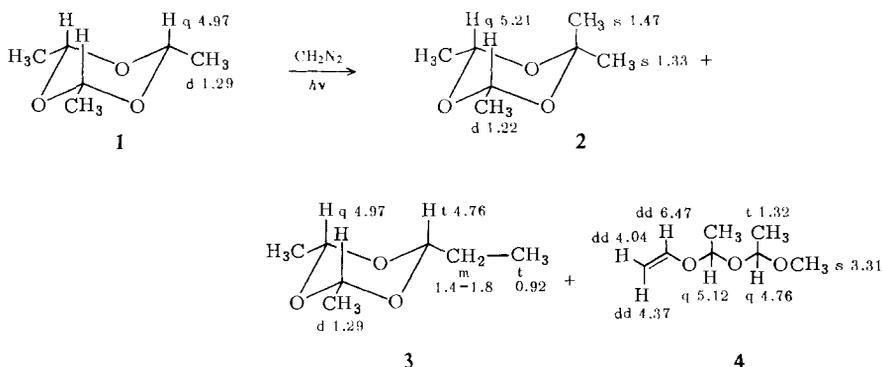
²⁾ P. Diehl und R. Freeman, Molecular Physics 4, 39 (1961).

³⁾ E. C. Craven, H. Jowitt und W. R. Ward, J. appl. Chem. 12, 526 (1962).

⁴⁾ J. L. Jungnickel und C. A. Reilly, J. molecular Spectroscopy 16, 135 (1965).

⁵⁾ 60 MHz, in CCl₄ gegen Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Werte für **1** weichen etwas von den Literaturangaben⁴⁾ ab (4.92, 1.26 ppm).

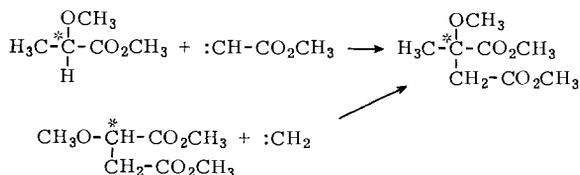
⁶⁾ J. Delmau, J. C. Duplan und M. Davidson, Tetrahedron [London] 24, 3939 (1968).



selbst bei 1*r*.3*c*.5*r*-Trimethyl-cyclohexan⁷⁾ sind die äquatorialen Methylgruppen stärker abgeschirmt. Wir haben ferner versucht, die relative Stellung der tertiären, axialen Protonen und der CH₃-Gruppen mit Hilfe des kernmagnetischen *Overhauser*-Effekts (NOE)⁸⁾ festzulegen. Sättigung bei 5.21 ppm führte zu einer Verstärkung des Signals bei 1.47 ppm um 3.5%⁹⁾. Der Effekt ist zwar sehr klein, aber immerhin in der richtigen Richtung.

Die recht sichere Identifizierung der axialen und äquatorialen Methylgruppe in **2** läßt dazu ein, an **1** die Stereochemie der Methylen-Einschiebung in C—H-Bindungen zu untersuchen. Erfolgt die Einschiebung unter Konfigurationserhaltung, so stellt das Methylen die axiale CH₃-Gruppe in **2**. Bei einem Einschiebungsprozeß unter Inversion würde dagegen die äquatoriale Methylgruppe dem Diazomethan entstammen.

Bisher liegen nur wenige Untersuchungen zur Stereochemie der Carben-Einschiebung in C—H-Bindungen vor, da Substanzen mit einem Chiralitätszentrum notwendig viele C—H-Bindungen enthalten und zu schwer trennbaren Produktgemischen führen. *Doering* und Mitarbeiter konnten zeigen, daß die Reaktion des (selektiven) Methoxycarbonylcarbens mit *O*-Methyl-milchsäure-methylester unter Retention verläuft. Versuche, das gleiche Reaktionsprodukt aus 2-Methoxy-bernsteinsäure-dimethylester zu erhalten, scheiterten an der Auftrennung des Produktgemischs¹⁰⁾.



Einschiebungsversuche mit Derivaten des Cyclopentandiols-(1,2), über die *Franzen* in einem Vortrag berichtete¹¹⁾, blieben ebenfalls unveröffentlicht. Einen indirekten Hinweis

⁷⁾ E. Segre und J. I. Musher, J. Amer. chem. Soc. **89**, 706 (1967).

⁸⁾ F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5250 (1965); R. H. Martin und J. C. Nouls, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2727, und dort zitierte Lit.

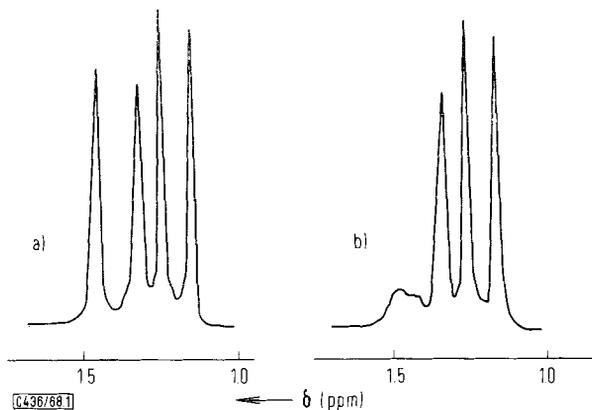
⁹⁾ Herrn Prof. Dr. W. Simon und Herrn Dr. C. Pascual, ETH Zürich, danken wir für 100-MHz-Spektren und Entkopplungsversuche.

¹⁰⁾ W. v. E. Doering, persönl. Mitteil.

¹¹⁾ V. Franzen, Abstracts of Papers, S. 23—0, 141st Meeting Amer. chem. Soc., Atlantic City 1962.

auf Konfigurationserhaltung bei der Methylen-Einschiebung bietet die normale Reaktivität der Brückenkopf-C—H-Bindungen in bicyclischen Kohlenwasserstoffen¹⁰⁾ (ein Rückseiten-Angriff des Methylens ist hier aus sterischen Gründen ausgeschlossen).

Wir haben Paraldehyd mit partiell deuteriertem Methylen umgesetzt und **2-d** aus dem Produktgemisch isoliert. Die massenspektrometrische Analyse des Molekül-Ions ergab folgende Isotopenverteilung für **2-d**: 6.8% d₀, 31.8% d₁, 61.4% d₂¹²⁾. Schon ein Vergleich der NMR-Spektren von **2** und **2-d** zeigt, daß sich das Deuterium überwiegend in der axialen Methylgruppe befinden muß (Abbild.).



CH₃-Signale der NMR-Spektren von **2** (a) und **2-d** (b) in CCl₄ (60 MHz, TMS als innerer Standard)

Integration des besser aufgelösten 100 MHz-Spektrums⁹⁾ von **2-d** ergab folgende Intensität der axialen Methylgruppe: 48.5% der äquatorialen Methylgruppe, 47% einer CH₃—CH-Gruppe. Enthält die axiale Methylgruppe das gesamte massenspektroskopisch nachgewiesene Deuterium, so bleiben 1.45 H, das sind 48.3% der 3.00 H einer CH₃-Gruppe.

Innerhalb der Fehlergrenze der NMR-Methode von ca. 5% verläuft demnach die Methylen-Einschiebung in die tertiären C—H-Bindungen des Paraldehyds *unter Konfigurationserhaltung*.

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

¹²⁾ Das Fragment-Ion (M—CH₃)⁺ zeigte folgende Isotopenverteilung: 79.6% d₀, 7.2% d₁, 13.2% d₂. Es enthält also nur 21 ± 1% des gesamten Deuteriums. Unter Elektronenstoß wird vorwiegend die deuterierte (axiale) Methylgruppe eliminiert.

Beschreibung der Versuche

Darstellung, H/D-Austausch und Photolyse des Diazomethans erfolgten wie früher¹⁾ beschrieben. In 20 cm *Paraldehyd* wurde *Diazomethan* aus 2 mal 10.3 g (0.1 Mol) *Nitrosomethylharnstoff* (bei H/D-Austausch 3 mal 0.1 Mol) jeweils 8 Stdn. bei 18–20° eingeleitet und belichtet. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 90°, 1 cm N₂/Min., Retentionszeiten: **1** 6.1, **2** 7.1, **3** 8.3, **4** 8.8 Min. Präparative Isolierung: Auf einer Säule 200 × 3 cm (20% Siliconöl auf Kieselgur), 90°, 0.6 atü Helium wurden **1**, **2** und **3** + **4** getrennt. Erneute Gaschromatographie auf einer Säule 200 × 3 cm (20% Polyäthylenglykol 20000 auf Kieselgur), 80°, 0.4 atü Helium trennte **3** von **4** (auf dieser Säule war die Trennung von **1** und **2** unvollkommen).

C ₇ H ₁₄ O ₃ (146.2)	Ber. C 57.51 H 9.65
2 , Schmp. 34–35°	Gef. C 57.46 H 9.69
3 ¹³⁾ , (Mikro)Sdp. 140°	Gef. C 57.49 H 9.56
4 , (Mikro)Sdp. 141°	Gef. C 57.51 H 9.60

NMR-Daten (vgl. S. 1098): **2** (100 MHz, in CDCl₃ gegen TMS)⁹⁾ d 1.33 (*J* = 5.0 Hz) (6H), s 1.44 (3H), s 1.53 (3H), q 5.28 (2H) ppm.

Massenspektren (Varian-MAT CH 4, 70 eV):

<i>m/e</i>	131	132	133	145	146	147	148
2	100	6.2		100	7.0		
2-d	100	15.3	17.5	10.7	51	100	7.7

¹³⁾ O. C. Dermer und A. M. Jenkins, J. org. Chemistry **24**, 869 (1959).