

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 Orthoestern<sup>1)</sup> haben wir auch Paraldehyd einbezogen. Handelsüblicher Paraldehyd liegt nach NMR-Untersuchungen<sup>2)</sup> in der Sesselform mit drei äquatorialen Methylgruppen vor (**1**). Ein weiteres Isomeres mit einer axialen Methylgruppe<sup>3)</sup> wurde ebenfalls spektroskopisch untersucht<sup>3,4)</sup>.

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-Daten<sup>5)</sup>, 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 wird<sup>1)</sup>. 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-dioxolan<sup>1)</sup>, 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 CH<sub>3</sub>-Gruppe bei 1.39 ppm und dessen zwei äquatoriale Methylgruppen bei 1.24 ppm absorbieren<sup>4)</sup>. Auch bei 4.4.6- und 4.4.5-Trimethyl-1.3-dioxan<sup>6)</sup> und

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

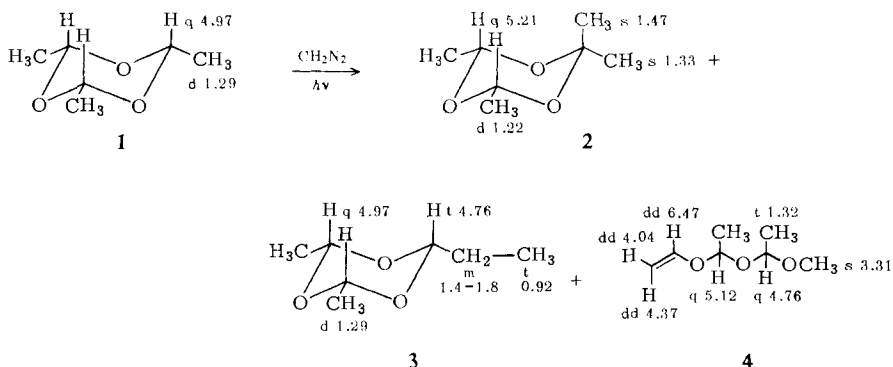
<sup>2)</sup> P. Diehl und R. Freeman, Molecular Physics 4, 39 (1961).

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

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

<sup>5)</sup> 60 MHz, in CCl<sub>4</sub> gegen Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Werte für **1** weichen etwas von den Literaturangaben<sup>4)</sup> ab (4.92, 1.26 ppm).

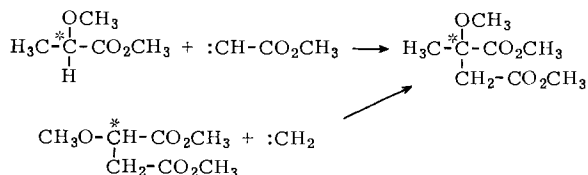
<sup>6)</sup> J. Delmau, J. C. Duplan und M. Davidson, Tetrahedron [London] 24, 3939 (1968).



selbst bei 1*r*.3*c*.5*r*-Trimethyl-cyclohexan<sup>7)</sup> sind die äquatorialen Methylgruppen stärker abgeschirmt. Wir haben ferner versucht, die relative Stellung der tertiären, axialen Protonen und der CH<sub>3</sub>-Gruppen mit Hilfe des kernmagnetischen *Overhauser*-Effekts (NOE)<sup>8)</sup> festzulegen. Sättigung bei 5.21 ppm führte zu einer Verstärkung des Signals bei 1.47 ppm um 3.5%<sup>9)</sup>. 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 CH<sub>3</sub>-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 Produktgemischs<sup>10)</sup>.



Einschiebungsversuche mit Derivaten des Cyclopentandiols-(1,2), über die *Franzen* in einem Vortrag berichtete<sup>11)</sup>, blieben ebenfalls unveröffentlicht. Einen indirekten Hinweis

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

<sup>8)</sup> 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.

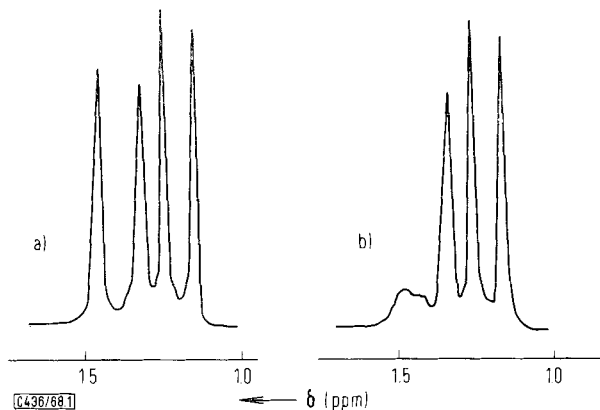
<sup>9)</sup> Herrn Prof. Dr. W. Simon und Herrn Dr. C. Pascual, ETH Zürich, danken wir für 100-MHz-Spektren und Entkopplungsversuche.

<sup>10)</sup> W. v. E. Doering, persönl. Mitteil.

<sup>11)</sup> 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 Kohlenwasserstoffen<sup>10)</sup> (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% d<sub>0</sub>, 31.8% d<sub>1</sub>, 61.4% d<sub>2</sub><sup>12)</sup>. Schon ein Vergleich der NMR-Spektren von **2** und **2-d** zeigt, daß sich das Deuterium überwiegend in der axialen Methylgruppe befinden muß (Abbild.).



CH<sub>3</sub>-Signale der NMR-Spektren von **2** (a) und **2-d** (b) in CCl<sub>4</sub> (60 MHz, TMS als innerer Standard)

Integration des besser aufgelösten 100 MHz-Spektrums<sup>9)</sup> von **2-d** ergab folgende Intensität der axialen Methylgruppe: 48.5% der äquatorialen Methylgruppe, 47% einer CH<sub>3</sub>—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 CH<sub>3</sub>-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.

<sup>12)</sup> Das Fragment-Ion (M—CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> zeigte folgende Isotopenverteilung: 79.6% d<sub>0</sub>, 7.2% d<sub>1</sub>, 13.2% d<sub>2</sub>. 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 früher<sup>1)</sup> 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 N<sub>2</sub>/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<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (146.2) Ber. C 57.51 H 9.65

**2**, Schmp. 34–35° Gef. C 57.46 H 9.69

**3**<sup>13)</sup>, (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 CDCl<sub>3</sub> gegen TMS)<sup>9)</sup> 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 |
| <b>2</b>   | 100 | 6.2  |      | 100  | 7.0 |     |     |
| <b>2-d</b> | 100 | 15.3 | 17.5 | 10.7 | 51  | 100 | 7.7 |

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