

Notiz über eine einfache Synthese des *tert*-Butylmalondialdehyds¹⁾

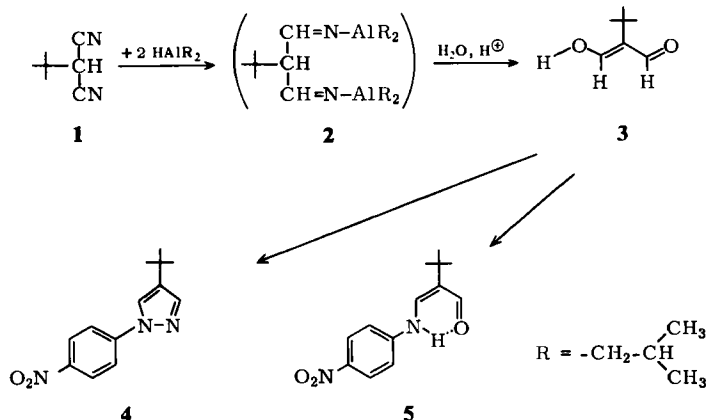
Christian Reichardt* und Ernst-Ulrich Würthwein

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg (Lahn), Lahnberge

Eingegangen am 16. April 1974

Obwohl alkylsubstituierte Malondialdehyde zur Synthese anderweitig schwer zugänglicher alkylsubstituierter offenkettiger und heterocyclischer Verbindungen in großer Zahl dargestellt worden sind²⁻⁶⁾, ist der *tert*-Butylmalondialdehyd bisher nicht beschrieben worden⁷⁾. Zum Studium sterischer Wechselwirkungen ist aber gerade die Einführung einer raumerfüllenden *tert*-Butylgruppe oft wünschenswert.

Behandelt man das leicht zugängliche *tert*-Butylmalononitril⁸⁾ bei -70°C mit Diisobutylaluminiumhydrid in *n*-Hexan und hydrolysiert die nicht isolierte Additionsverbindung **2** mit verd. Salzsäure, so erhält man den *tert*-Butylmalondialdehyd (**3**) in 52proz. Ausbeute.



3 ist ein charakteristisch riechendes, leichtflüchtiges, farbloses Öl, das in Substanz nur kurze Zeit, in Lösung etwas länger haltbar ist. Nach Aussage des ¹H-NMR- (Lage und Konzentrationsabhängigkeit des OH-Signals) und des IR-Spektrums (Konzentrationsun-

- 1) 20. Mitteil. über Synthesen mit substituierten Malondialdehyden. — 19. Mitteil.: C. Reichardt und K. Halbritter, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2) P. Pino, Gazz. Chim. Ital. **80**, 768 (1950).
- 3) Z. Arnold und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **23**, 452 (1958); J. Kučera und Z. Arnold, ebenda **32**, 3792 (1967).
- 4) V. T. Klimko und A. P. Skoldinov, Zh. Obshch. Khim. **29**, 4027 (1959) [C. A. **54**, 20870 (1960)].
- 5) C. Reichardt und E.-U. Würthwein, Synthesis **1973**, 604.
- 6) A. Ferwanah, W. Preßler und C. Reichardt, Tetrahedron Lett. **1973**, 3979.
- 7) Das 2-*tert*-Butyl-1,3-bis(dimethylamino)trimethinium-perchlorat ist durch Vilsmeier-Formylierung von 3,3-Dimethylbutanal-diäthylacetal zugänglich (Privatmitteil. von Dr. Z. Arnold, Prag, vom 15. 2. 1974).
- 8) P. Boldt, H. Miltzer, W. Thielecke und L. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **718**, 101 (1968).

abhängigkeit der Intensität der OH-Valenzschwingung) liegt **3** bei Raumtemperatur in Lösung (CCl₄, CDCl₃) als (*E*)-Isomeres mit intermolekularen H-Brücken vor. Bei hoher Verdünnung und tiefer Temperatur scheint nach ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen jedoch das (*Z*)-Isomere mit intramolekularer H-Brücke zu überwiegen.

Als Derivate und Beispiele für die Reaktionsmöglichkeiten von **3** wurden durch Umsetzung mit 4-Nitrophenylhydrazin bzw. 4-Nitroanilin die Verbindungen **4** und **5** dargestellt.

Es ist zu erwarten, daß sich diese neue Malondialdehyd-Synthese auch auf die Gewinnung anderer substituierter β -Dialdehyde übertragen läßt⁹⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop; Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, und Zentrale Analytische Abteilung des FB Chemie, Marburg; IR-Spektren: Beckman IR-20A; ¹H-NMR-Spektren: Varian HA-100 und XL-100; Massenspektren: Atlas CH-4.

tert-Butylmalondialdehyd (**3**): Eine Lösung von 4.00 g (32.8 mmol) *tert*-Butylmalononitril (**1**)⁸⁾ in 200–250 ml trockenem *n*-Hexan oder Petroläther (40–60°C) wurde unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei –70°C (ausfallendes **1** stört nicht) innerhalb von 25 min tropfenweise mit einer Dreiringinjektionsspritze (Fa. G. A. Henke, Tuttlingen) mit 75 ml (74.0 mmol) einer 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in *n*-Hexan (DIBAH-Schering-H, Schering AG, Bergkamen) unter Rühren versetzt. Man rührte weitere 45 min bei –70°C, beließ ca. 15 h bei Raumtemp., kühlte die hellgelbe klare Lösung auf 0°C ab und versetzte vorsichtig, zunächst tropfenweise, mit 170 ml 2 N HCl. Die ausfallenden gelben Aluminiumsalze lösten sich beim nachfolgenden 20stdg. Rühren bei Raumtemp. wieder. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige dreimal mit je 50 ml Diäthyläther extrahiert und der Extrakt, mit der organischen Phase vereinigt, am Rotationsverdampfer auf ca. 150 ml eingengt. Nach Hinzufügen von 35 ml 1 N NaOH und kräftigem, 15 min andauerndem Rühren wurde die wäßr. Phase abgetrennt und bis zur deutlich sauren Reaktion mit 2 N HCl versetzt. Dabei schied sich **3** als hellrotes Öl auf der Wasseroberfläche ab. Dreimalige Extraktion mit je 20 ml Diäthyläther, Trocknen mit MgSO₄ und vorsichtiges Abdestillieren des Äthers am Rotationsverdampfer ergaben 2.18 g (17 mmol; 52%) rohes, gelbrötliches **3**.

Zur weiteren Reinigung wurde mit 2 N NaOH wieder in wäßr. Lösung gebracht; diese lieferte, mit Benzol oder Chloroform gewaschen, angesäuert und ausgeäthert wie vorstehend, **3** als farbloses Öl vom Sdp. ca. 52–53°C/12 Torr (Zers.), Reinheitsgrad ca. 95% (NMR), das bei Raumtemp. nur einige Stunden, in Lösung (CHCl₃) bei –10°C einige Wochen haltbar ist.

¹H-NMR (CDCl₃), bei 28°C: δ = 1.24 (s, C(CH₃)₃), 8.48 (s, CHO) und 14.00 ppm (s, breit, OH; mit steigender Konzentration Verschiebung nach höherem Feld) im Intensitätsverhältnis 9:2:1. – Bei –50°C: δ = 1.24 (s), 8.53 (d, ³J = 5.9 Hz) und 14.20 ppm (t, ³J = 5.9 Hz). – IR (CCl₄): 3400–2400 (OH, breit), 1640 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 128 (M⁺), 113 (100%, M⁺ – CH₃), 95 (M⁺ – CH₃ – H₂O), 85 (M⁺ – CH₃ – CO), 67 (M⁺ – CH₃ – H₂O – CO) und 57 (C(CH₃)₃)⁺. Die Zuordnung der Bruchstücke wird durch metastabile Peaks gestützt.

C₇H₁₂O₂ (128.5) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.38 H 9.31

⁹⁾ So konnte 2-Adamantylmalondialdehyd⁵⁾ analog aus 2-Adamantylmalononitril erhalten werden, wenn auch bisher nur mit unbefriedigender Ausbeute.

4-tert-Butyl-1-(4-nitrophenyl)pyrazol (4): 30 min Kochen unter Rückfluß von 192 mg (1.5 mmol) **3** und 306 mg (2.0 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin in 7 ml Äthanol/konz. Salzsäure (3:4) ergab nach Zusatz von Wasser 204 mg (0.83 mmol; 55%) **4**, das aus Petroläther (40–60°C) feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 109–110°C lieferte. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (s, C(CH₃)₃), 7.68 (s, Pyrazol-H), 7.76 (s, Pyrazol-H), 7.81 (d, ³J = 9 Hz, *ortho*-H) und 8.31 ppm (d, ³J = 9 Hz, *meta*-H) im Intensitätsverhältnis 9:1:1:2:2.

C₁₃H₁₅N₃O₂ (245.3) Ber. C 63.66 H 6.16 N 17.13 Gef. C 63.67 H 6.15 N 17.00

2-tert-Butyl-3-(4-nitroanilino)acrolein (5): Eine Lösung von 128 mg (1.0 mmol) **3** und 138 mg (1.0 mmol) 4-Nitroanilin in 3 ml absol. Äthanol und 0.5 ml konz. Salzsäure wurde 60 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abdestillieren des Äthanol und Zugabe von Wasser wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 218 mg (0.88 mmol; 88%) Rohprodukt, das aus 96proz. Äthanol rote Nadeln vom Schmp. 225–227°C bildete (Kristallumwandlung in Bälkchen ab 160°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, C(CH₃)₃), 7.06 (d, ³J = 9.1 Hz, Aromaten-H), 7.31 (d von d, ³J = 11.5 Hz, ⁴J = 4.0 Hz, CH–N), 8.20 (d, ³J = 9.1 Hz, Aromaten-H), 9.76 (d, ⁴J = 4.0 Hz, CHO) und 11.87 ppm (d, ³J = 11.5 Hz, NH) im Intensitätsverhältnis 9:2:1:2:1:1.

C₁₃H₁₆N₂O₃ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28 Gef. C 63.12 H 6.40 N 11.32

[150/74]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1974 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), D-6940 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 – Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenzeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Werden von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen einzelne Vervielfältigungsstücke im Rahmen des § 54 UrhG hergestellt und dienen diese gewerblichen Zwecken, ist dafür eine Vergütung gem. den gleichlautenden Gesamtverträgen zwischen der Verwertungsgesellschaft Wissenschaft GmbH (ehemals Inkassostelle für urheberrechtliche Vervielfältigungsgebühren GmbH), 6 Frankfurt/Main, Großer Hirschgraben 17–21, und dem Bundesverband der Deutschen Industrie e. V., dem Gesamtverband der Versicherungswirtschaft e. V., dem Bundesverband deutscher Banken e. V., dem Deutschen Sparkassen- und Giroverband und dem Verband der Privaten Bausparkassen e. V., an die VG Wissenschaft zu entrichten. Die Vervielfältigungen sind mit einem Vermerk über die Quelle und den Vervielfältiger zu versehen. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 480. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 50. – (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt,

Erscheint monatlich. – Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.