

## Zur ambivalenten Reaktivität von $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloriden<sup>1)</sup>

Christoph Rüdhardt<sup>2)</sup>\* und Heinrich Brinkmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 17. März 1975

Die Reaktionen der  $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloride **1** mit Alkoholen, Phenolen, Thiolen, Acetophenonoxim, Dimethylcadmium und Diazomethan als nucleophilen Reaktionspartnern wurden präparativ und teilweise NMR-spektroskopisch untersucht. Es bilden sich, stark abhängig von der Struktur der Säurechloride und den Reaktionsbedingungen, insbesondere dem Zusatz von Base, die normalen Acylderivate **3** und/oder die Ringtautomeren-Derivate **2** mit 1,3-Dioxolan-4-on-Struktur. Qualitative kinetische Experimente und die Isolierung von 4-Oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-Salzen stützen die Annahme, daß das Entstehen der Dioxolanonderivate durch eine unter Nachbargruppenbeteiligung der  $\alpha$ -Acyloxygruppe verlaufende S<sub>N</sub>1-Substitution der Säurechloride selbst verursacht ist, die in Anwesenheit von Pyridin durch Abfangen der Oxonium-Zwischenstufe unterbunden wird. Die normale Acylierung über Acylpyridiniumsalze tritt dann in den Vordergrund. Besondere Gesichtspunkte der Reaktionsmechanismen aller Reaktionen werden diskutiert.

### The Ambivalent Reactivity of $\alpha$ -Acyloxycarboxylic Chlorides

The reactions of  $\alpha$ -acyloxycarboxylic chlorides **1** with alcohols, phenols, thiols, acetophenone oxime, dimethylcadmium, and diazomethane as nucleophiles were investigated in preparative scale and partially by n.m.r. spectroscopy. Strongly dependent on the structure of the acid chloride and on the reaction conditions, as e. g. the addition of base, normal acyl derivatives **3** and/or their ring tautomers **2** with a 1,3-dioxolan-4-one structure are formed. Qualitative kinetic experiments and the isolation of 4-oxo-1,3-dioxolane-4-ylum salts support the assumption, that the ring tautomers are generated by a S<sub>N</sub>1 substitution of the acid chlorides with neighbouring group participation by the  $\alpha$ -acyloxy substituent. In the presence of pyridine this mechanism is suppressed, because the intermediate oxonium ions are scavenged preferentially by the base. Normal acylations via acylpyridinium salts are favoured therefore. Specific mechanistic aspects are discussed for all reactions.

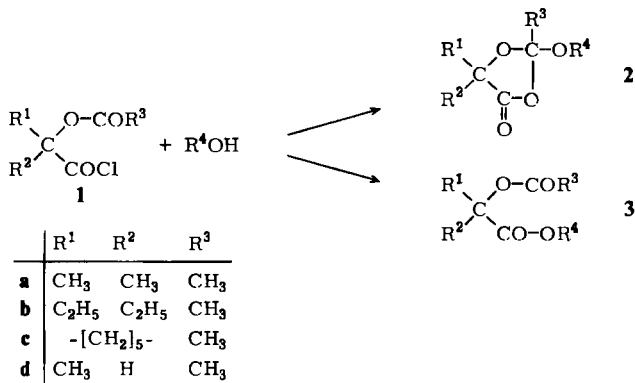
Mattocks<sup>3)</sup> berichtete 1964 über anomal verlaufende Acylierungen von Glycolen und Alkoholen mit  $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloriden **1**, bei denen teilweise 2-Alkoxy-1,3-dioxolan-4-one **2**, die Ringtautomeren<sup>4)</sup> der normalen Ester **3**, isoliert, teilweise anhand ihrer Folgeprodukte als Zwischenstufen erkannt werden konnten.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation H. Brinkmann, Univ. Münster 1971.

<sup>2)</sup> Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

<sup>3)</sup> A. R. Mattocks, J. Chem. Soc. 1964, 1918, 4840.

<sup>4)</sup> Zur Ring-Kettentautomerie s. P. R. Jones, Chem. Rev. 63, 467 (1963).



Unabhängig beobachteten Schulz und Mitarb.<sup>5)</sup> und wir<sup>6)</sup> entsprechende anomale Acylierungen von *tert*-Alkylhydroperoxiden R<sup>4</sup>OH (R<sup>4</sup> = *tert*-Alkyl-O) zu 2-*tert*-Alkylperoxy-1,3-dioxolan-4-onen 2, einer neuen Klasse thermisch sehr stabiler Peroxide.

Dabei wurde festgestellt, daß die Ringbildung zu Dioxolanonderivaten durch große Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und den Einsatz sperriger Basen wie Triäthylamin oder 2,6-Lutidin gefördert wird und daß Pyridinzusatz die normale Acylierung zum Kettentautomeren in den Vordergrund drängt. Die Bildung der Ringtautomeren wird auch durch Arbeiten ohne Base begünstigt, war bei den Acylierungen von Alkoholen aber meist von Folgereaktionen, der Spaltung von 2 in  $\alpha$ -Hydroxysäure, deren Ester und den Ester R<sup>3</sup>CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup> oder in  $\alpha$ -Acetoxycarbonsäure begleitet<sup>3)</sup>.

Mattocks<sup>3)</sup> nahm an, daß die Richtung der ambivalenten Reaktivität der Säurechloride 1 vor allem durch sterische Effekte der Gruppen R<sup>1</sup>–R<sup>3</sup> und der Base in primär entstehenden Acylammonium-Addukten bestimmt wird. Wir vermuteten<sup>6)</sup>, daß eine unter Nachbargruppenbeteiligung verlaufende Substitutionsreaktion von 1 selbst, in Konkurrenz mit dem normalen Reaktionsablauf über ein Acylammonium-Addukt, für die Bildung der anomalen Produkte 2 verantwortlich ist.

Da diese neue Reaktion der  $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloride zur Darstellung besonders stabiler Peroxide<sup>6)</sup> und in der Nucleotidchemie<sup>7)</sup> einerseits präparatives Interesse besitzt und andererseits das erste Beispiel der Nachbargruppenbeteiligung bei Acylierungsreaktionen mit Säurechloriden darstellt, untersuchten wir Anwendungsbreite und Mechanismus ausführlicher. Über die verwandte ambivalente Reaktivität des *O*-Acetylsalicyloylchlorids berichteten wir<sup>8)</sup> bereits früher.

## Die Reaktion von $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloriden 1 mit Alkoholen

In präparativen Versuchen bestätigten und ergänzten wir die Ergebnisse von Mattocks<sup>3)</sup>. Die Unterscheidung von 2 und 3 und die Gehaltsbestimmung von Gemischen der beiden

<sup>5)</sup> M. Schulz und P. Berlin, *Angew. Chem.* **79**, 940 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 950 (1967).

<sup>6)</sup> Ch. Rüchardt und G. Hamprecht, *Angew. Chem.* **79**, 939 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 949 (1967). — <sup>6b)</sup> Ch. Rüchardt, G. Hamprecht und H. Brinkmann, *Chem. Ber.* **108**, 3210 (1975), vorstehend.

<sup>7)</sup> S. Greenberg und J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4016 (1973); A. F. Russell, M. Przystasz, E. K. Hamamura, J. P. H. Verheyden und J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.* **39**, 2182 (1974).

<sup>8)</sup> Ch. Rüchardt und S. Rochlitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 15.

Ring-Kettentautomeren erfolgte qualitativ durch die Zahl und Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum<sup>3,6)</sup> und quantitativ NMR-spektroskopisch, meist durch die Signale der Protonen des Restes R<sup>3,3,6)</sup>.

Die Ergebnisse in Tab. 1 belegen erneut<sup>3,6)</sup>, daß die Bildung von Dioxolanonderivaten, hier also **2**, durch Arbeiten ohne Basen (s. Versuch 6–8, 12, 15–17), Zusatz sperriger Basen (vgl. Versuch 4, 9 mit 10) und Vergrößerung der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> (vgl. Versuch 3 mit 19 und 20) gefördert wird, während Pyridin-Überschuß das Entstehen der normalen Ester **3** begünstigt (vgl. Versuch 3 und 5) und die Dioxolanon-Bildung hemmt (s. Ausb. in Versuch 19 und 20). Das ungewöhnliche Ergebnis der Reaktion von **1a** mit *tert*-Butylalkohol ohne Base (Versuch 9) ist wahrscheinlich durch eine unabhängig nachgewiesene Isomerisierung **2a** → **3a** (R<sup>4</sup> = *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), also thermodynamische Kontrolle, verursacht. Im Unterschied zur Reaktion mit Hydroperoxiden<sup>6)</sup> reagiert *O*-Acetylmilchsäurechlorid (**1d**) sowohl mit Pyridin als auch ohne Basenzusatz mit Methanol zum normalen Ester **3** (s. Versuch 13 und 14).

Tab. 1. Reaktion der  $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloride **1** mit Alkoholen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C

Vers. Nr.	<b>1</b> (Mol-Äquivv.)	R <sup>4</sup> OH (Mol-Äquivv.)	Base (Mol-Äquivv.)	<b>2 + 3</b> % Ausb.	Zusammensetzung in % <b>2</b> <b>3</b>	
1	<b>1a</b> (1.0)	CH <sub>3</sub> OH (3.0)	Pyridin (3.0)	69	—	100
2	<b>1a</b> (1.0)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (3.0)	Pyridin (3.0)	57	—	100
3	<b>1a</b> (1.0)	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (3.0)	Pyridin (3.0)	67	—	100
4	<b>1a</b> (1.0)	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (1.5)	Pyridin (3.0)	18 <sup>a)</sup>	—	100
5	<b>1a</b> (1.0)	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (1.5–1.7)	Pyridin (1.1–1.5)	55–57	57	43
6	<b>1a</b> (1.0)	CH <sub>3</sub> OH (2.0)	— <sup>b)</sup>	46	100	—
7	<b>1a</b> (1.0)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1.0)	— <sup>b)</sup>	76	100	—
8	<b>1a</b> (1.0)	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (1.0)	— <sup>b)</sup>	64	100	—
9	<b>1a</b> (1.0)	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (1.0)	— <sup>b)</sup>	41 <sup>a)</sup>	—	100
10	<b>1a</b> (1.0)	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (1.0)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N (1.4)	25	100	—
11	<b>1a</b> (1.0)	—	CH <sub>3</sub> ONa/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	89	33	67
12	<b>1c</b> (1.0)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1.3)	— <sup>b)</sup>	30	100	—
13	<b>1d</b> (1.0)	CH <sub>3</sub> OH (2.0)	— <sup>b)</sup>	56	—	100
14	<b>1d</b> (1.0)	CH <sub>3</sub> OH (2.0)	Pyridin (2.0)	86	—	100
15	<b>1b</b> (1.0)	CH <sub>3</sub> OH (2.0)	— <sup>b)</sup>	48	100	—
16	<b>1b</b> (1.0)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (2.0)	— <sup>b)</sup>	59	100	—
17	<b>1b</b> (1.0)	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (2.0)	— <sup>b)</sup>	55	100	—
18	<b>1b</b> (1.0)	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (2.0)	— <sup>b)</sup>	0 <sup>a)</sup>	—	—
19	<b>1b</b> (1.0)	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (1.7)	Pyridin (1.4)	45	100	—
20	<b>1b</b> (1.0)	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (1.7)	Pyridin (5.0)	14	100	—

<sup>a)</sup> Nebenprodukt  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure, selbst bei Aufarbeitung ohne Hydrolyse.

<sup>b)</sup> HCl wurde im Stickstoffstrom aus der Reaktionslösung ausgeblasen.

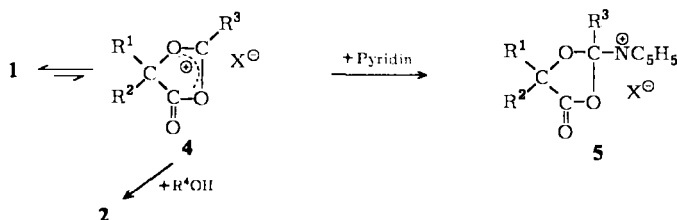
Führte man die Reaktion von **1d** mit Triäthylamin und CH<sub>3</sub>OD durch, so stellte man keinen Deuteriumeinbau in **3d** (R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>) fest<sup>9)</sup>. Die Kettenbildung ist offensichtlich eine langsamere Reaktion. Aus äquimolaren Mengen **1d** und Triäthylamin in Äthylvinyläther

<sup>9)</sup> S. hierzu W. E. Truce und P. S. Bailey, J. Org. Chem. **34**, 1341 (1969).

isolierte man nach zwei Tagen bei 4°C nur 12% eines 1:1-Cycloadduktes. Schank<sup>10)</sup> vermutet, daß auch  $\alpha$ -Acetoxyketene mit einem Ringtautomerem im Gleichgewicht stehen.



Die präparativen Ergebnisse lassen sich, wie die Umsetzungen von **1** mit Hydroperoxiden<sup>6)</sup>, durch die Annahme deuten, daß die Dioxolanonbildung eine unter Nachbargruppenbeteiligung<sup>11)</sup> der Acetoxygruppe nach  $S_N1$  anomal verlaufende Acylierung durch **1** selbst ist, bei der primär 4-Oxo-1,3-dioxolan-2-ylum-Ionen **4** ( $X^\ominus = Cl^\ominus$ ) gebildet werden, deren Existenzfähigkeit als Hexachloroantimonate gezeigt wurde<sup>6b, 12)</sup>.



Man beobachtet das Phänomen der Nachbargruppenbeteiligung nur dann<sup>11)</sup>, wenn es mit einer starken Beschleunigung der Reaktion im Vergleich zur ohne Nachbargruppenbeteiligung ablaufenden Umsetzung führt. Deshalb führten wir qualitative Geschwindigkeitsmessungen durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie durch. Zum Vergleich mit **1a** untersuchten wir auch die Methanolysesgeschwindigkeit von Pivaloylchlorid (**6**),  $\alpha$ -Chlorisobutyrylchlorid (**7**) und Acetylchlorid (**8**).

Bei -35°C wurde jeweils das NMR-Spektrum einer 1 m Lösung des Säurechlorids in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Anschließend wurden 10 Mol-Äquiv. vorgekühltes Methanol durch eine Injektionsspritze in das Meßröhrchen gegeben, und man verfolgte die Abnahme der Höhe der Protonensignale der Säurechloride bei  $\tau = 7.2 - 8.8$  sowie die Zunahme der Esterkonzentration. Letztere wurde anhand der Methoxyprotonensignale der Ester bei  $\tau = 6.2 - 6.9$  und der Protonen des Säurerestes bei  $\tau = 7.9 - 8.8$  bestimmt. Die Signale des Methanols bei  $\tau = 6.5$  störten dabei meist nicht. In Tab. 2 sind die Reaktionszeiten angegeben, die sich durch Extrapolation auf die Signalhöhe Null der Säurechlorid-Protonen ergeben, zusammen mit Daten aus der Literatur. Sie lassen erkennen, daß  $\alpha$ -Acetoxyisobutyrylchlorid (**1a**) ungewöhnlich reaktiver ist als die Vergleichsverbindungen.

Obwohl der reaktionshemmende sterische Effekt der Säurechloride **6**, **7** und **1a** vergleichbar groß ist und der reaktionsfördernde induktive Effekt in **7** größer ist als in **1a**, ist letzteres am reaktivsten, ja sogar wesentlich reaktiver als das sterisch nicht behinderte Acetylchlorid. Wir werten dies als kinetischen Nachweis der Nachbargruppenbeteiligung der  $\alpha$ -Acetoxy-

<sup>10)</sup> K. Schank, Chem. Ber. **103**, 3093 (1970).

<sup>11)</sup> B. Capon, Quart. Rev. Chem. Soc. **18**, 45 (1964).

<sup>12)</sup> H. Brinkmann und Ch. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **1972**, 5221.

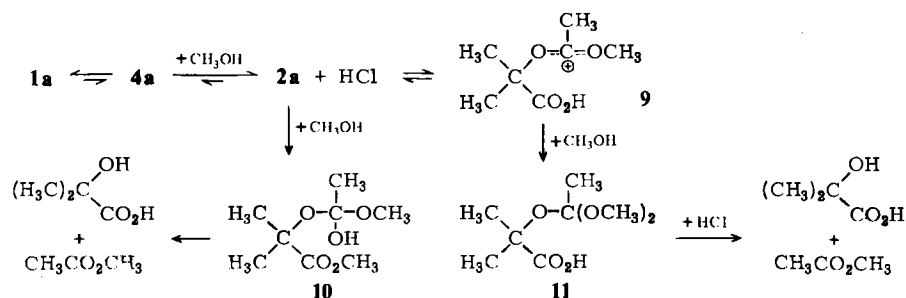
Tab. 2. Reaktionszeiten der Umsetzung von 1 M Lösungen von Säurechloriden mit 10 Mol-Äquiv. Methanol in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -35°C (NMR-spektroskopisch verfolgt)

	Säurechlorid	t (min)	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOCl	160	18.1 <sup>13)</sup>
7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(Cl)COCl	21	—
8	CH <sub>3</sub> COCl	17	147 <sup>13, 14)</sup>
1a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OCOCH <sub>3</sub> )COCl	≤2.7	—

<sup>a)</sup> Geschwindigkeit der Äthanolyse bei 25°C s. l. c.<sup>13)</sup>.

gruppe. Qualitative Beobachtungen zeigen, daß *O*-Acetylmilchsäurechlorid (**1d**) unter den in Tab. 2 genannten Bedingungen wesentlich langsamer reagiert als **1a**. Wegen des fehlenden gem. Dialkyleffektes<sup>15)</sup> ist die Bildung des Oxonium-Ions **4** (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>) vermutlich wesentlich ungünstiger.

Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von **1a** mit Methanol wurde noch eine wichtige Beobachtung gemacht. In der kurzen, in Tab. 2 genannten Reaktionszeit wurden nur  $\frac{2}{3}$  des Säurechlorids in das Dioxolanon **2a** (R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>) übergeführt, der Rest war weiter als **1a** ( $\tau$  = 7.81, 8.35) erkennbar. Daran änderte sich während weiterer 5 min nichts. Erst nach 35 min war das Säurechlorid verbraucht. Gleichzeitig hatte aber auch die Konzentration von **2a** ( $\tau$  = 6.61, 8.23, 8.41, 8.46) stark abgenommen, und es entstanden neue Signale. Um das Reaktionsgeschehen besser spektroskopisch verfolgen zu können, wurde die Reaktion von **1a** mit Methanol (1 : 1.7 mol, also mit kleinerer Methanolkonzentration) bei -50°C NMR-spektroskopisch verfolgt. Die rasche Primärreaktion war wieder nach 3 min beendet. Nach Erwärmen auf +10°C war das Säurechlorid größtenteils verbraucht und die beiden  $\alpha$ -Methylsignale des Dioxolanons **2a** ( $\tau$  = 8.41 und 8.46) waren zu einem intensiven Signal bei  $\tau$  = 8.43 verschmolzen. Wir nehmen an, daß dies durch die bei höherer Temperatur rasch säurekatalysiert erfolgende Gleichgewichtseinstellung mit einer geringen Stationärkonzentration von **4** oder **9** verursacht ist, die die magnetische Nichtäquivalenz der  $\alpha$ -Methylgruppen aufhebt.



Innerhalb der folgenden 25 min bei 30–40°C nahmen die Signale bei  $\tau$  = 8.43, 8.23 und 6.61 ab, und es erschienen neue Singulets bei  $\tau$  = 6.30, 6.95, 7.90 und 8.50 (Protonenverhältnis 3 : 1 : 3 : 6). Es ist nicht sicher, ob es sich dabei um die Signale einer oder mehrerer

<sup>13)</sup> A. Kivinen in S. Patai, The Chemistry of Acyl Halides, S. 171, Interscience Publ., London, New York, 1972.

<sup>14)</sup> E. K. Euranto und R. S. Lemur, Acta Chem. Scand. **20**, 2028 (1966).

<sup>15)</sup> S. z. B. T. C. Bruce und W. C. Bradbury, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4838, 4846 (1965).

Methanolyseprodukte handelt, vor allem da der vorhandene Chlorwasserstoff durch Einstellung von Protonengleichgewichten zu Verschiebungen der Signallagen führen könnte. Ein in der Signallage gleiches, in den Intensitäten allerdings etwas abweichendes Endspektrum erhielt man, als zu einer Methylenchloridlösung von **2a** ein geringer Überschuß an methanolischer HCl-Lösung gegeben wurde.

Die Methanolyseprodukte hatte bereits *Mattocks*<sup>3)</sup> als  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure und deren Methylester sowie Essigsäure-methylester erkannt. Sie entstehen vermutlich durch Angriff des Methanols an der Carbonylgruppe des Dioxolanons **2a** zu **10** und an **9** zu **11** und deren anschließende Spaltung. Für diese Folgereaktionen ist also der Überschuß an Methanol verantwortlich, da mit Unterschluß des Alkohols NMR-spektroskopisch ein Gemisch von **1a**, **2a** und wenig Methanolyseprodukt feststellbar war, das sich auch beim Erwärmen auf 50°C nicht veränderte, in Übereinstimmung mit präparativen Ergebnissen von *Mattocks*<sup>3)</sup>.

Das sich hieraus ergebende Bild der nicht basenkatalysierten Reaktion der Alkohole mit  $\alpha$ -Acetoxycarbonsäurechloriden **1** gestattet auch eine Deutung der präparativen Ergebnisse in Tab. 1.

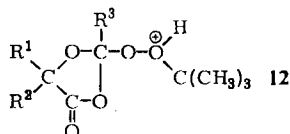
So könnte die Bildung von  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure bei den Reaktionen mit *tert*-Butylalkohol (Versuch 4, 9, 18) durch Abspaltung von *tert*-Butylcarbonium-Ionen aus der **9** entsprechenden Zwischenverbindung verursacht sein. Der Befund, daß sich bei der Reaktion von **1a** mit Methanol nur ein Teil des Säurechlorids schnell umsetzt, spricht dafür, daß es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die auch für die Isomerisierung von **2a** in **3a** ( $R^4 = \textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9$ ) (Versuch 9) verantwortlich ist, die bei Triäthylaminzusatz aber unterbleibt (Versuch 10). Hierfür spricht, daß bei Zusatz von 2,6-Lutidin oder Triäthylamin zur Reaktion von **1a** mit Methanol alles Säurechlorid in der Primärreaktion verbraucht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm dabei aber ab. Die in Tab. 2 beschriebene Reaktion von **1a** benötigt bei Zusatz von 1 Mol-Äquiv. 2,6-Lutidin 7 min, vermutlich da ein Teil von **1a** primär in einem Nebenschlußgleichgewicht mit der Base reagiert. Das nicht einheitliche Reaktionsergebnis von Versuch 11 dürfte ebenfalls durch Methanolat-katalysierte Isomerisierung von **2a** in **3a** ( $R^4 = \text{CH}_3$ ) verursacht sein.

Es gibt verschiedene Ursachen, die erklären, warum Pyridinzusatz zur bevorzugten Bildung des normalen Esters **3** über eine intermediäre Bildung des normalen Acylpyridiniumsalzes<sup>6)</sup> führt. Einmal dürfte die erwartete HCl-Katalyse<sup>16)</sup> der Ionisationsreaktion **1**  $\rightarrow$  **4** gestört werden. Zum andern werden Oxonium-Ionen **4** schnell als Pyridiniumverbindung **5** abgefangen. Durch Angriff überschüssigen Pyridins an der Carbonylgruppe von **5** bildet sich das normale, auch spektroskopisch nachgewiesene<sup>6)</sup> Acylpyridiniumsalz. Bei Verwendung der sperrigen Basen Triäthylamin oder 2,6-Lutidin oder bei Vergrößerung der Reste  $R^1$  und  $R^2$  in **1** wird diese basenkatalysierte Isomerisierung, bzw. der Angriff von Alkohol am normalen Acylammonium-Ion, durch den stärkeren sterischen Effekt behindert, so daß die Produktbildung nur über eine vermutlich sehr kleine Stationärkonzentration an **4**, aus der **2** entsteht, möglich ist.

Ein wichtiger Unterschied im Verhalten der 2-Alkoxy-1,3-dioxolanone **2** ( $R^4 = \text{Alkyl}$ ) und 2-*tert*-Alkylperoxy-1,3-dioxolanone **2** ( $R^4 = \textit{tert}\text{-Alkyl-O}$ )<sup>6)</sup> ist die größere Stabilität

<sup>16)</sup> Zur Säurekatalyse der  $S_N1$ -Reaktion von Säurechloriden mit Phenolen s. *D. P. N. Satchell*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 558; *J. M. Briody* und *D. P. N. Satchell*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3724; **1965**, 168.

der letzteren unter den Synthesebedingungen, also insbesondere gegen Säure. Dies mag teilweise daran liegen, daß bei der Synthese meist nur ein geringer Überschuß an *tert*-Alkylhydroperoxid eingesetzt wurde<sup>6)</sup>. Andererseits werden die *tert*-Alkylperoxy-dioxolanone **2** ( $R^4 = \textit{tert}$ -Alkyl-O) von der Säure vermutlich bevorzugt am äußeren Sauerstoff der Peroxybindung zu **12** protoniert, wodurch kein Zerfall in Oxonium-Ionen vom Typ **4** oder **9** ausgelöst wird. Es ist jedoch möglich, daß die unterschiedliche Nucleophilie von Alkoholen und Hydroperoxiden dabei eine Rolle spielt. Deshalb wurden weitere nucleophile Reaktionspartner mit den Säurechloriden **1** umgesetzt, um die Anwendungsbreite der Dioxolanonsynthese abzugrenzen.



### Reaktion von $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloriden **1** mit Phenolen

Auch bei der Umsetzung des  $\alpha$ -Acetoxyisobutyrylchlorids (**1a**) mit Phenolen ließen sich wahlweise normale  $\alpha$ -Acyloxycarbonsäure-arylester **3a** ( $R^4 = \text{Aryl}$ ) oder 2-Aryloxy-2,5,5-trimethyl-1,3-dioxolan-4-one **2a** ( $R^4 = \text{Aryl}$ ) darstellen.

Die Ergebnisse präparativer Versuche in Tab. 3 mit **1a** und **b** und verschiedenen Phenolen zeigen einen sehr ähnlichen Einfluß der Struktur von **1** und der Reaktionsführung auf das Ausbeuteverhältnis **2** : **3**, wie bei der Reaktion von **1** mit Alkoholen und Hydroperoxiden<sup>6)</sup>. Aus den Versuchen 21–26 erkennt man, daß sterische Hinderung im Phenol und abnehmende Basizität die Ausbeuten stark reduzieren. 2,5,5-Trimethyl-2-phenoxy-1,3-dioxolanon (**2a**,  $R^4 = C_6H_5$ ) geht allerdings unter den Bedingungen dieses Versuchs langsam in **3a** und wasserlösliche Produkte über, wie es bereits bei den Alkoxyderivaten **2a** ( $R^4 = \text{Alkyl}$ ) gefunden worden war. Die Reversibilität der Bildung von **2a** ( $R^4 = C_6H_5$ ) stellte

Tab. 3. Reaktion von  $\alpha$ -Acetoxycarbonsäurechloriden **1** mit Phenolen in  $CH_2Cl_2$  bei  $0^\circ C$

Vers. Nr.	<b>1</b> (Mol-Äquivv.)	$R^4OH$ (Mol-Äquivv.)	Base (Mol-Äquivv.)	<b>2</b> + <b>3</b> % Ausb.	Zusammensetzung in %	
					<b>2</b>	<b>3</b>
21	<b>1a</b> (1.0)	$C_6H_5OH$ (1.1)	— <sup>b)</sup>	60 <sup>a)</sup>	100	—
22	<b>1a</b> (1.0)	$2-C_{10}H_7OH$ (1.4)	— <sup>b)</sup>	27 <sup>a)</sup>	100	—
23	<b>1a</b> (1.0)	$o-CH_3C_6H_4OH$ (1.1)	— <sup>b)</sup>	46 <sup>a)</sup>	100	—
24	<b>1a</b> (1.0)	$2,6-(CH_3)_2C_6H_3OH$ (1.1)	— <sup>b)</sup>	32 <sup>a)</sup>	100	—
25	<b>1a</b> (1.0)	$4-ClC_6H_4OH$ (1.1)	— <sup>b)</sup>	19 <sup>a)</sup>	100	—
26	<b>1a</b> (1.0)	$4-NO_2C_6H_4OH$ (1.1)	— <sup>b)</sup>	0	—	—
27	<b>1a</b> (1.0)	$C_6H_5OH$ (1.3)	Pyridin (2.5)	49	—	100
28	<b>1a</b> (1.0)	$C_6H_5OH$ (1.0)	$(C_2H_5)_3N$ (1.5)	91	23	77
29	<b>1a</b> (1.0)	—	$C_6H_5ONa$ (1.1)	90	33	67
30	<b>1b</b> (1.0)	$C_6H_5OH$ (1.2)	— <sup>b)</sup>	71	100	—
31	<b>1b</b> (1.0)	$C_6H_5OH$ (1.3)	Pyridin (1.4)	79	100	—

<sup>a)</sup> Als Nebenprodukt entstand  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure.

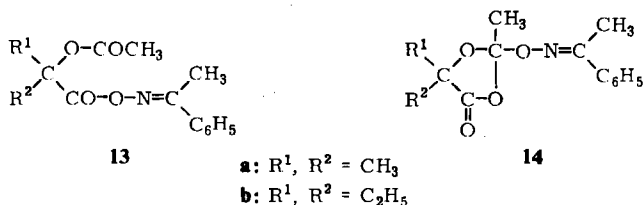
<sup>b)</sup> HCl wurde im Stickstoffstrom aus der Reaktionslösung ausgeblasen.

man auch NMR-spektroskopisch fest, da **1a** mit Phenol ohne Entfernen des Chlorwasserstoffs im Stickstoffstrom bei  $-3^\circ\text{C}$  nicht reagierte. Nur mit zehnfachem Überschuß Phenol entstand innerhalb 17 h der normale Ester **3a** ( $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ), der vermutlich aus **1a** in langsamer Konkurrenzreaktion ohne Nachbargruppenbeteiligung entsteht. Die Isomerisierung **2a**  $\rightarrow$  **3a** ( $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wird bei Phenolüberschuß auch durch Triäthylamin katalysiert, vermutlich durch Angriff von Phenolat an der Carbonylgruppe von **2a**. Die vergleichsweise hohen Ausbeuten in den Versuchen 30 und 31 sprechen dafür, daß die erhöhte sterische Behinderung der Carbonylgruppe in **2b** ( $\text{R}^4 = \text{Aryl}$ ) Sekundärreaktionen unterdrückt.

### Reaktionen der $\alpha$ -Acyloxycarbonsäurechloride mit weiteren nucleophilen Reaktionspartnern

Bei der Umsetzung von **1a** mit *Thiolen* unter verschiedenen Bedingungen gelang es nicht, Dioxolanonderivate zu isolieren, lediglich im Rohprodukt der Umsetzung mit Äthanthiol wies eine Carbonylbande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  auf dessen Anwesenheit hin. Sowohl **1a** als auch **1b** lieferten mit  $\alpha$ -Toluolthiol bei Zusatz von Pyridin oder Triäthylamin nur  $\alpha$ -(Acetoxythioisobuttersäure- bzw.  $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -(äthyl)thioisobuttersäure-*S*-benzylester mit 49–84% Reinausbeute. In den Rohprodukten konnten IR-spektroskopisch durch zusätzliche Carbonylbanden jedoch weitere nicht isolierbare Verbindungen festgestellt werden. Bei der Umsetzung von **1a** mit  $\alpha$ -Toluolthiol ohne Base im NMR-Röhrchen bei  $-37$  bis  $+50^\circ\text{C}$  wurde wie bei der Reaktion mit Phenol keine Umsetzung festgestellt. Wir vermuten, daß die bei den Reaktionen mit Phenol beobachteten Schwierigkeiten die Reaktion mit  $\alpha$ -Toluolthiol in erhöhtem Maße stören.

Als weiteren Reaktionspartner wählten wir *Acetophenonoxim*. Bei der Umsetzung von **1a** mit 10% Überschuß des Oxims ohne Base während 7 h bei  $0^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom isolierte man 42% reines *O*-( $\alpha$ -Acetoxyisobutryl)-*N*-(1-phenyläthyliden)hydroxylamin (**13a**). Führte man die Umsetzung in Gegenwart von 1.3 Mol-Äquiv. Triäthylamin bei  $0^\circ\text{C}$  durch, so entstand ein Gemisch von **14a** und **13a** im Verhältnis 1 : 2.5, aus dem sich die reinen Komponenten durch fraktionierte Kristallisation isolieren ließen.

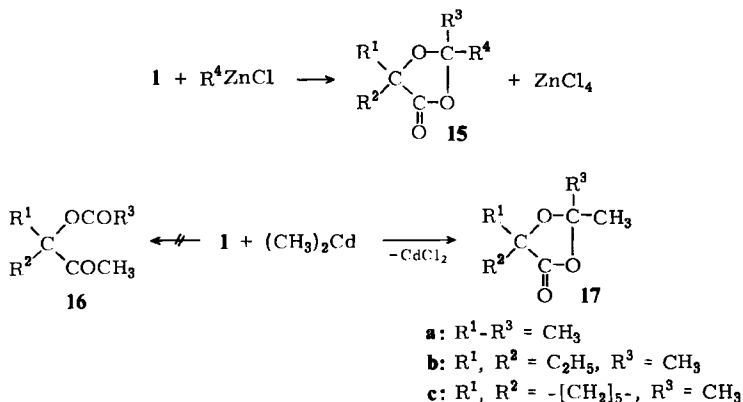


Die Wiederholung der Umsetzung in Anwesenheit von Triäthylamin bei  $30^\circ\text{C}$  lieferte hingegen das reine *O*-Acyhydroxylamin **13a**. Der Anteil von **14b** stieg wieder an, wenn man das Säurechlorid **1b** mit Acetophenonoxim und Triäthylamin unter gleichen Bedingungen zur Reaktion brachte. **14b** und **13b** bildeten sich mit 89% Ausb. im Verhältnis 2 : 1, die entsprechenden Produkte aus 1-Acetoxy-1-cyclohexancarbonylchlorid (**1c**) mit 95% Ausb. im Verhältnis 1.4 : 1. Auch in diesen Beispielen gelang es, die reinen Verbindungen **13** und **14** durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Die in Anwesenheit von Base durchgeführten Versuche bilden mit den bisher geschilderten Ergebnissen ein konsistentes



Bild. Ohne weitere Untersuchungen kann jedoch nicht geklärt werden, warum die Reaktion von **1a** mit Acetophenoxim nicht wie üblich zu **14a**, sondern zu **13a** führt. Ein interessanter neuer Aspekt ist der Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Produktverhältnis **13** : **14**.

Blaise<sup>17)</sup> hatte bereits früher festgestellt, daß  $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloride **1** mit Alkylzinkhalogeniden zu 2-Alkyldioxolan-4-onen **15** reagieren. Cason<sup>18)</sup> hatte ähnliche Cyclisierungen bei der Umsetzung von 2,3-Dimethyl-4-oxopentansäure-methylester oder Bernsteinsäurechlorid mit Cadmiumorganischen Verbindungen festgestellt. Wir setzten daher die Säurechloride **1a**, **b** und **c** bei 6°C in Benzol mit Dimethylcadmium<sup>18c)</sup> um. Es wurden dabei keine Methylketone **16** isoliert, sondern es entstanden mit 45–70% Ausb. die 2,2-Dimethyl-5,5-dialkyl-1,3-dioxolan-4-one **17**, deren Strukturen durch Analysen und



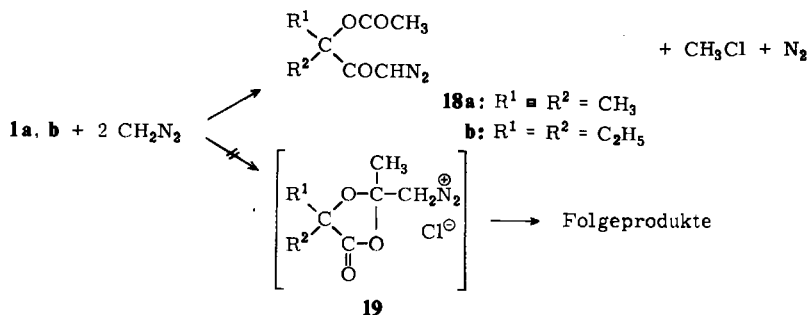
spektroskopische Daten gesichert wurden. **17** ( $\text{R}^1 - \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ) wurde auch aus  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure und Aceton mit konz. Schwefelsäure zum Vergleich dargestellt. Ein direkter Vergleich der Reaktivitätsverhältnisse mit denen der bisher besprochenen Reaktionen ist nicht angebracht, da die Cyclisierung durch die Lewis-Säure-Wechselwirkung von  $\text{CdCl}_2$  mit der Carbonylgruppe in **1** begünstigt werden könnte, wie es auch von Cason<sup>18)</sup> vermutet wurde. *O*-Acetylmilchsäurechlorid (**1d**) lieferte bei gleicher Reaktionsführung keine definierten Produkte, insbesondere kein 2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-4-on, das als Vergleichsprobe aus einer unabhängigen Synthese zur Verfügung stand. Womöglich entsteht aus Dimethylcadmium und *O*-Acetylmilchsäurechlorid in schneller Reaktion  $\alpha$ -Acetoxymethylketen, wie es bereits Cason<sup>19)</sup> für  $\alpha$ -Chlorcarbonsäurechloride angenommen hatte, das unkontrollierte Folgereaktionen eingeht.

Schließlich prüften wir noch, ob Diazomethan mit  $\alpha$ -Acetoxycarbonsäurechloriden normal zu Diazoketonen **18** oder unter Cyclisierung zu **19** und dessen Folgeprodukten reagiert. Sowohl **1a** als auch **1b** setzten sich mit einem Überschuß an Diazomethan bei

<sup>17)</sup> E. F. Blaise, C. R. Acad. Sci. **154**, 1, 596 (1912).

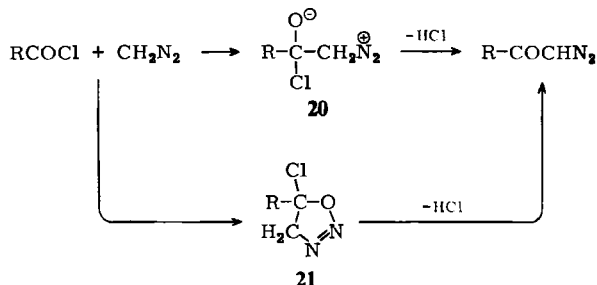
<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> J. F. Cason und F. J. Schmutz, J. Org. Chem. **28**, 555 (1963). — <sup>18b)</sup> J. F. Cason und E. J. Reist, ebenda **23**, 1668 (1958). — <sup>18c)</sup> J. F. Cason, Chem. Rev. **40**, 15 (1947).

<sup>19)</sup> J. F. Cason, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2078 (1946).



0°C mit 70 bzw. 53% Ausb. zu den normalen Diazoketonen **18** um. Tropfte man eine ätherische Diazomethanlösung umgekehrt zu **1a** und Triäthylamin, so entstand wie üblich<sup>20)</sup> auch das entsprechende  $\alpha$ -Chlorketon.

Warum reagieren die Säurechloride **1** mit Diazomethan im Gegensatz zu den bisher diskutierten Reaktionen ohne Nachbargruppenbeteiligung normal zu den Diazoketonen, obwohl diese Reaktion meist über einen elektrophilen Angriff des Säurechlorids an Diazomethan zur Betainzwischenstufe **20** formuliert wird?<sup>20)</sup> Wir halten es für möglich, daß hierin zum Ausdruck kommt, daß Reaktionen der  $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloride unter



Nachbargruppenbeteiligung und Bildung der Oxoniumsalze als Zwischenstufe nur bei Säurekatalyse durch HCl<sup>16)</sup> oder Lewis-Säuren<sup>6)</sup> mit den normalen Acylierungsreaktionen konkurrieren können. Überschüssiges Diazomethan führt zum raschen Verbrauch des Chlorwasserstoffs. Andererseits ist nicht auszuschließen, daß die Reaktion von Diazoalkanen mit Säurechloriden durch primäre 1,3-dipolare Cycloaddition zu **21** zu formulieren ist<sup>21)</sup>.

Dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infracord Spektralphotometer 157 (Eichung durch Polystyrol) oder Perkin-Elmer Infrarot Gitter-Spektralphotometer 421. – NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A 56/60, TMS interner Standard.

Die Darstellung der  $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloride wurde bereits beschrieben<sup>3, 6b)</sup>.

<sup>20)</sup> W. E. Bachmann und S. W. Struve, *Org. React.* **1**, 28 (1942).

<sup>21)</sup> S. Lit. bei R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).

### 1. Reaktionen der $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloride mit Alkoholen

a) *Reaktion von  $\alpha$ -Acetoxyisobutrylchlorid (1a) mit Alkoholen und Pyridin:* In einem 50-ml-Zweihalskolben mit Trockeneiskühler wurde zu 1,64 g (10,0 mmol) **1a** und 2,4 g (30,3 mmol) absol. Pyridin in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb 30 min die Lösung von 30 mmol des entsprechenden Alkohols in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 4 h Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  wurde viermal mit 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , einmal mit 0,1 N  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser neutral gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und in einer 15-cm-Säule ( $\varnothing$  1 cm) an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Woelm, Akt.-St. 1) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Solvens chromatographiert. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt nach spektroskopischer Untersuchung i. Vak. destilliert. Ausbeuten, Analysen und physikalische Eigenschaften der Ester **3a** finden sich in Tab. 4, Nr. 1–4.

An *tert*-Butylalkohol wurden nur 1,1 g (15 mmol) eingesetzt. Im IR-Spektrum des Rohproduktes stellte man  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure fest, obwohl die Reaktionslösung ohne Hydrolyse vor der Chromatographie aufgearbeitet wurde. In einem durch die Lösung geleiteten Stickstoffstrom war Isobutylen durch  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  nicht nachweisbar.

Die Umsetzungen von **1a** mit 1,5–1,7 Mol-Äquiv. Isopropylalkohol und 1,1–1,5 Mol-Äquiv. Pyridin wurden wie oben durchgeführt. Die Produktgemische von **2a** und **3a** ( $\text{R}^4 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ) zeigten korrekte analytische Daten. Die Zusammensetzung wurde NMR-spektroskopisch bestimmt.

b) *Umsetzung von 1a mit Alkoholen ohne Basenzusatz:* Die Reaktionen wurden wie unter 1a) durchgeführt, jedoch wurde kein Pyridin zugesetzt und durch eine Glasfritte ein reger  $\text{N}_2$ -Strom durch die Lösung geleitet. **1a** und Alkohol wurden im Molverhältnis 1 : 1, bei Methanol 1 : 2 eingesetzt. Ergebnisse s. Tab. 5, Nr. 1–3. Mit *tert*-Butylalkohol erhielt man 41 % Rohprodukt, das bei  $42\text{--}43^\circ\text{C}/0,2$  Torr destillierte. Es war mit dem in Tab. 4, Nr. 4 gekennzeichneten Produkt identisch.

c) *Darstellung von 2a ( $\text{R}^4 = \text{tert-C}_4\text{H}_9$ ) aus 1a und tert-Butylalkohol:* Wie unter 1a) beschrieben, ließ man zu 3,28 g (20 mmol) **1a** und 2,83 g (28 mmol) Triäthylamin in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in 15 min die Lösung von 1,48 g (20,0 mmol) *tert*-Butylalkohol in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfen. Nach 5 h bei  $0^\circ\text{C}$  wurde das Triäthylammoniumchlorid durch Petroläther ( $40^\circ\text{C}$ ) ausgefällt, das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand (2,91 g) i. Vak. destilliert. Nach einem Vorlauf von 0,8 g (Triäthylamin) isolierte man 1,0 g (25 %) farbloses Öl mit Sdp.  $63^\circ\text{C}/0,2$  Torr. Für Analyse und physikalische Daten s. Tab. 5, Nr. 4.

d) *Reaktion von 1a mit  $\text{CH}_3\text{ONa}$ :* Man ließ 5,00 g (30,4 mmol) **1a** in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 1,70 g (31,4 mmol) Natriummethylat 40 min bei  $0^\circ\text{C}$  in Suspension reagieren. Die übliche Aufarbeitung ergab 4,86 g (89 %) Rohprodukt, das nach IR- und NMR-Analyse **3a** und **2a** ( $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ ) im Verhältnis 2 : 1 enthielt.

e) *Reaktion von 1-Acetoxy-1-cyclohexancarboxylchlorid (1c) mit Äthanol:* Die Reaktion wurde wie unter 1b) im Molverhältnis Säurechlorid : Äthanol 1 : 1,3 durchgeführt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. und analytische Daten finden sich in Tab. 5, Nr. 5.

f) *Reaktion von O-Acetylmilchsäurechlorid (1d) mit Methanol und Methanol-OD:* 1,50 g (10,0 mmol) des Säurechlorids **1d** wurden mit 0,64 g (20,0 mmol)  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{CH}_3\text{OD}$  unter den bei 1a) und 1b) beschriebenen Bedingungen, also mit und ohne Zusatz von Pyridin (1,58 g, 20,0 mmol), umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man ohne Base 56 % rohen und 47 % destillierten *O*-Acetylmilchsäure-methylester und mit Pyridin 86 % rohen und 59 % destillierten Ester. Die mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  dargestellten Präparate unterschieden sich von den mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhaltenen weder im IR- noch im NMR-Spektrum. Analysen und physikalische Daten finden sich in Tab. 4, Nr. 5.

Tab. 4. Ausbeuten, Analysen und physikalische Eigenschaften der  $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäure-alkyl- und -arylester 3

Nr.	I	R <sup>4</sup> OH	Ausb. 3 <sup>a)</sup> (%)	Sdp. (°C)/Torr $n_D^{20}$	$\nu(\text{CO})^b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	NMR $\tau$ (rel. Intensität) in $\text{CCl}_4$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H O
1	1a	$\text{CH}_3\text{OH}$	69 r 58 d	55/0,5 1.4122	1750	s 8.50(6), s 8.00(3), s 6.30(3)	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (160.2)	Ber. 52.49 7.55 39.96 Gef. 52.22 7.53 40.49
2	1a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	57 r 49 d	50–53/0.2 1.4113	1743	s 8.51(6), s 8.00(3), q 5.86(2), t 8.76(3)	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (174.2)	Ber. 55.16 8.10 – Gef. 55.83 8.31 –
3	1a	i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	67 r 58 d	51–52/0.2 1.4085	1740	s 8.51(6), s 8.00(3), spt 5.0(1), d 8.77(6)	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ (188.2)	Ber. 57.43 8.57 – Gef. 57.68 8.76 –
4	1a	t- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	18 r	42–45/0.2 1.4092	1747	s 8.58 u. 8.56(15), s 8.01(3)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (202.2)	Ber. 59.38 8.97 31.64 Gef. 59.35 8.95 32.01
5	e)	$\text{CH}_3\text{OH}$	d)	74–75/20 1.4072	1754	d 8.55(3), q 4.97(1), s 7.92(3), s 6.26(3)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (147.1)	Ber. 49.00 6.84 – Gef. 48.45 7.03 –
6	1a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	84 r 50 d	105–108/0.2 1.4841	1770 1745	s 8.37(6), s 7.96(3), m 2.85(5)	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2)	Ber. 64.85 6.35 – Gef. 64.39 6.45 –
7	1a	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	22	– 75–77 <sup>e)</sup>	1779 1745	s 8.34(6), s 7.91(3), m 1.70–2.73(4)	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ (267.2)	Ber. 53.93 4.90 5.24 Gef. 54.46 4.81 5.34

a) r = Rohprodukt; d = destilliertes Produkt.

b) In  $\text{CCl}_4$ .c) *O*-Acetyl/milchsäurechlorid.

d) S. Text 10.

e) Schmp. (°C).

Tab. 5. Ausbeuten, Analysen und physikalische Eigenschaften der 2-Alkoxy- und 2-Aryloxy-1,3-dioxolan-4-one 2

Nr.	1	R <sup>4</sup> OH	Ausb. 2 <sup>a)</sup> (%)	Sdp. (°C)/Toirr n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	$\nu(\text{CO})^b)$ (cm <sup>-1</sup> )	NMR $\tau$ (rel. Intensität) in CCl <sub>4</sub>	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H O
1	1a	CH <sub>3</sub> OH	46 r 1.4112	50/0.2 1.4112	1806	s 8.54(3), s 8.50(3), s 8.35(3), s 6.71(3)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (160.2)	Ber. 52.49 7.55 39.96 Gef. 52.47 7.58 39.90
2	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	76 d 1.4122	52–55/0.07 1.4122	1805	s 8.58(3), s 8.53(3), s 8.35(3), q 6.42(2), t 8.80(3)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (174.2)	Ber. 55.16 8.10 36.74 Gef. 55.21 8.00 36.85
3	1a	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -OH	64 d 1.4117	55–58/0.2 1.4117	1808	s 8.55(3), s 8.50(3), s 8.35(3), spt 6.00(1), d 8.80(6)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (188.2)	Ber. 57.43 8.57 34.00 Gef. 57.26 8.57 34.41
4	1a	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	25 d 1.4217	60–62/0.2 1.4217	1805	s 8.57(3), s 8.47(3), s 8.29(3), s 8.66(9)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (202.2)	Ber. 59.38 8.97 — Gef. 60.42 9.18 —
5	e)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	30 d 1.4516	96–98/0.1 1.4516	1803	s + m 8.0–8.4(13), q 6.38(2), s 8.78(3)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (214.2)	Ber. 61.66 8.47 29.87 Gef. 62.19 8.55 29.33
6	1b	CH <sub>3</sub> OH	48 r 38 d 1.4253	67/0.1 1.4253	1802	s 8.31(3), s 6.62(3), m 8.0–8.4(4), m 8.8–9.2(6) <sup>d)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (188.2)	Ber. 57.43 8.57 34.00 Gef. 58.07 8.54 33.04
7	1b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	59 r 41 d 1.4258	80/0.1 1.4258	1801	s 8.32(3), q 6.35(2), m 8.0–8.45, m 8.6–9.2 <sup>d)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (202.2)	Ber. 59.38 8.97 31.61 Gef. 59.75 8.92 31.01
8	1b	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -OH	55 d 1.4260	90/0.2 1.4260	1796	s 8.32(3), spt 5.93, m 8.0–8.45(4), m 8.7–9.2(12) <sup>d)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> (216.3)	Ber. 61.09 9.32 29.59 Gef. 61.07 9.23 29.75

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	1	R <sup>4</sup> OH	Ausb. 2 <sup>a</sup> (%)	Sdp. (°C)/Torr n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	$\nu(\text{CO})^b$ (cm <sup>-1</sup> )	NMR $\tau$ (rel. Intensität) in CCl <sub>4</sub>	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H O
9	1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	60 d	105/0,2 1.4823	1814	s 9,07(3), s 8,61(3), s 8,19(3), m 2,81(5)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (222,2)	Ber. 64,85 6,35 28,80 Gef. 64,71 6,29 28,81
10	1a	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	72 r 27 d	153/0,15 85–86 <sup>e</sup>	1812	s 9,01(3), s 8,58(3), s 8,12(3), m 2,33(7)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (272,3)	Ber. 70,57 5,92 – Gef. 70,62 5,79 –
11	1a	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	64 r 46 d	114/0,3 1.4837	1815	s 9,02(3), s 8,62(3), s 8,14(3), s 7,73(3), m 2,87(4)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (236,3)	Ber. 66,08 6,83 – Gef. 66,34 6,88 –
12	1a	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	32 d	120/0,2 51–52 <sup>e</sup>	1811	s 9,02(3), s 8,65(3), s 8,12(3), s 7,72(6), s 3,01(3)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (250,3)	Ber. 67,18 7,25 – Gef. 67,61 7,37 –
13	1a	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	19 d	127/0,2 1.4970	1816	s 8,96(3), s 8,58(3), s 8,19(3), m 2,76(4)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> Cl (256,7)	Ber. 56,20 5,10 – Gef. 56,25 5,05 –
14	1b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	71 r	105–110/0,01 1.4877	1804	s 8,22, m 8,0–8,7, 8,8–9,3, m 2,5–3,0	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (250,3)	Ber. 67,18 7,25 – Gef. 67,00 7,34 –

a) r = Rohprodukt, d = destilliertes Produkt.

b) In CCl<sub>4</sub>.

c) 1-Acetoxy-1-cyclohexancarbonsäurechlorid.

d) Durch etwas Säurechlorid 1 verunreinigt.

e) Schmp. (°C).

g) *Reaktion von  $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -äthylbutyrylchlorid (1b) mit Alkoholen*: 1.92 g (10.0 mmol) **1b** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden in 15 min mit 20.0 mmol Alkohol in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  versetzt und weitere 3 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie unter 1a) beschrieben. Ausbeuten, analytische Daten und physikalische Konstanten der erhaltenen Produkte **2b** s. Tab. 5, Nr. 6–8. Mit *tert*-Butylalkohol erhielt man unter diesen Bedingungen nur  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure, auch wenn ohne Hydrolyse aufgearbeitet wurde. Auch Zusatz von Triäthylamin führte nicht zur Isolierung von **2b** oder **3b** ( $\text{R}^4 = \text{tert-C}_4\text{H}_9$ ).

Setzte man **1b** mit Pyridin und Isopropylalkohol (Molverhältnis 1 : 1.4 : 1.7), wie unter 1a) beschrieben, um, so isolierte man nach Analyse und Spektren reines **2b** ( $\text{R}^4 = \text{i-C}_3\text{H}_7$ ) mit 45 % Ausb. Bei Verwendung von 5.0 Mol-Äquivv. Pyridin reduzierte sich die Ausbeute bei gleicher Reaktionszeit auf 14 % analysenreines **2b** ( $\text{R}^4 = \text{i-C}_3\text{H}_7$ ).

2. *Umsetzung von O-Acetylmilchsäurechlorid (1d) mit Äthylvinyläther und Triäthylamin*: Die Lösung von 4.0 g (26.6 mmol) Säurechlorid und 2.9 g (28.7 mmol) Triäthylamin in 10 ml Äthylvinyläther ließ man 2 Tage bei  $5^\circ\text{C}$  reagieren. Anschließend wurde das Triäthylammoniumchlorid mit Petroläther ausgefällt und das Filtrat neutral gewaschen. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. isolierte man 0.60 g (12 %) einer farblosen öligen Hauptfraktion mit Sdp.  $28^\circ\text{C}/0.4$  Torr, die nach Elementaranalyse und Spektren ein 1 : 1-Addukt mit Cyclobutanon-Struktur aus  $\alpha$ -Acetoxymethylketen und Äthylvinyläther ist.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1800 und  $1750\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$   $\tau = 8.80$  (3H,  $J = 7$  Hz),  $s$  8.68 (3H),  $s$  7.96 (3H),  $q$  6.49 (2H,  $J = 7$  Hz) und ABX-System (3H)X 5.46 ( $J_{\text{AX}} = 6$ ,  $J_{\text{BX}} = 8$  Hz), A 7.39 ( $J_{\text{AB}} = 18$ ,  $J_{\text{AX}} = 6$  Hz), B 6.73 ( $J_{\text{AB}} = 18$ ,  $J_{\text{BX}} = 8$  Hz). Zwischen den Formeln 2-Acetoxy-4-äthoxy-2-methylcyclobutanon und 2-Acetoxy-3-äthoxy-2-methylcyclobutanon können wir nicht eindeutig entscheiden.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (186.2) Ber. C 58.02 H 7.58 O 34.37 Gef. C 57.50 H 7.82 O 34.90

### 3. Reaktionen der $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloride **1** mit Phenolen

a) *Reaktion von  $\alpha$ -Acetoxyisobutyrylchlorid (1a) mit Phenolen ohne Base*: Die Umsetzungen mit Phenol, *o*-Kresol, 2-Naphthol, 2,6-Dimethylphenol und 4-Chlorphenol wurden, wie unter 1b) beschrieben, durchgeführt. Es wurden 1.1–1.4 Mol-Äquivv. der Phenole eingesetzt. Wegen der Empfindlichkeit der 2-Aryloxy-1,3-dioxolan-4-one **2a** ( $\text{R}^4 = \text{Aryl}$ ) gegen Säure wurde bei der Aufarbeitung nicht mit Säure ausgeschüttelt. Die Analysen, Ausbeuten und physikalischen Konstanten finden sich in Tab. 5, Nr. 9–13. In einem Kontrollversuch wurde festgestellt, daß sich **2a** ( $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) in einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit äquivalenten Mengen Phenol und HCl innerhalb von 3 h bei  $0^\circ\text{C}$  zu etwa 60–70 % zersetzte.

4-Nitrophenol reagierte unter diesen Bedingungen nicht.

b) *Reaktion von 1a mit Phenol und Pyridin*: 1.64 g (10.0 mmol) **1a**, 2.00 g (25.2 mmol) Pyridin und 1.2 g (12.7 mmol) Phenol in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefern nach 5stdg. Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$  und Aufarbeitung wie unter 1a) reinen  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure-phenylester (**3a**,  $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (s. Tab. 4, Nr. 6).

c) *Reaktion von 1a mit 4-Nitrophenol und Triäthylamin*: Äquimolare Mengen **1a** und 4-Nitrophenol wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Äther (4 : 1) mit 1.4 Mol-Äquivv. Triäthylamin 5 h bei  $20^\circ\text{C}$  umgesetzt. Durch übliche Aufarbeitung isolierte man durch Kristallisation aus Cyclohexan 0.6 g (22 %)  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure-4-nitrophenylester (**3a**,  $\text{R}^4 = \text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) als farblose Kristalle (s. Tab. 4, Nr. 7).

d) *Reaktion von 1a mit Phenol und Triäthylamin*: Äquimolare Mengen **1a** und Phenol wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 1.5 Mol-Äquivv. Triäthylamin 3 h zur Reaktion gebracht. Durch übliche hydrolytische Aufarbeitung isolierte man 91 % Rohprodukt, das nach IR- und NMR-Spektrum **2a** und **3a** ( $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) im Verhältnis 1 : 3.3 enthielt. In einem Kontrollversuch zeigte sich, daß **2a** ( $\text{R}^4 =$

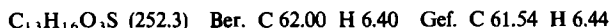
$C_6H_5$ ) in Anwesenheit von Triäthylamin, Triäthylammoniumchlorid und Phenol innerhalb von 3 h zu etwa 20% in **3a** ( $R^4 = C_6H_5$ ) umgewandelt wurde.

e) *Reaktion von 1a mit Natriumphenolat*: Äquimolare Mengen **1a** und Natriumphenolat ließ man 3.5 h bei 0°C als Suspension in  $CH_2Cl_2$  reagieren. Man isolierte 90% Rohprodukt, dessen NMR-Spektrum ein Gemisch von **3a** und **2a** ( $R^4 = C_6H_5$ ) im Verhältnis 2:1 zu erkennen gab. Ließ man die Reaktion 12 h bei Raumtemp. laufen, so konnte nach üblicher Isolierung nurmehr **3a** festgestellt werden.

f) *Reaktion von  $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -äthylbutyrylchlorid (1b) mit Phenol*: 1.92 g (10.0 mmol) **1b** und 1.2 g (12.7 mmol) Phenol wurden, wie unter 1b) beschrieben, umgesetzt. In üblicher Weise isolierte man 1.77 g (71%) Rohprodukt, das nach dem IR-Spektrum reines Dioxolanon **2b** ( $R^4 = C_6H_5$ ) war. Die Reinigung erfolgte durch Destillation (s. Tab. 5, Nr. 14). Arbeitete man mit Zusatz von 1.4 Mol-Äquiv. Pyridin, so isolierte man dasselbe Produkt mit 79% Ausbeute.

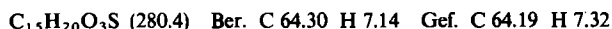
#### 4. Reaktionen von $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloriden **1** mit $\alpha$ -Toluolthiol

a) *Reaktion von  $\alpha$ -Acetoxyisobutyrylchlorid (1a) mit  $\alpha$ -Toluolthiol*: **1a**,  $\alpha$ -Toluolthiol und Pyridin wurden in  $CH_2Cl_2$  im Molverhältnis 1:1.2:2.6 h bei 0°C zur Reaktion gebracht. Nach üblicher Aufarbeitung mit Hydrolyse isolierte man 1.24 g (49%)  $\alpha$ -(Acetoxy)thioisobuttersäure-S-benzylester mit Sdp. 148–150°C/0.3 Torr und  $n_D^{20} = 1.5322$ . – IR ( $CCl_4$ ): 1751, 1691  $cm^{-1}$ . – NMR ( $CCl_4$ ): s  $\tau = 8.42$  (6H), s 8.0 (3H), s 5.91 (2H), s 2.73 (5H).



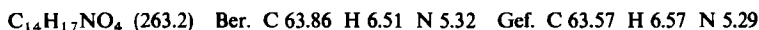
Bei Verwendung von 1.2 Mol-Äquiv. Triäthylamin anstelle von Pyridin steigerte sich die Ausb. auf 84% destilliertes Produkt. Die Reaktion ohne Basenzusatz lieferte ebenfalls nur den normalen Thiobenzylester laut spektroskopischer Analyse.

b) *Reaktion von 1b mit  $\alpha$ -Toluolthiol*: Die Umsetzung von **1b**,  $\alpha$ -Toluolthiol und Triäthylamin im Molverhältnis 1:1.2:1.4 in  $CH_2Cl_2$  wurde ohne Hydrolyse durch Ausfällen des Aminhydrochlorids mit Petroläther und Destillation aufgearbeitet. Ausb. 84%  $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -(äthyl)thioisobuttersäure-S-benzylester mit Sdp. 159–161°C/0.3 Torr und  $n_D^{20} = 1.5225$ . – IR ( $CCl_4$ ): 1750, 1693–1683  $cm^{-1}$ . – NMR ( $CCl_4$ ): t  $\tau = 9.22$  (6H), s 7.95 (3H), q 7.87 (4H), s 5.91 (2H), s 2.74 (5H).



#### 5. Reaktionen der $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloride **1** mit Acetophenonoxim

a) *Reaktion von  $\alpha$ -Acetoxyisobutyrylchlorid (1a) mit Acetophenonoxim ohne Base*: 3.43 g (20.3 mmol) **1a** wurden bei 0°C 7 h mit 3.00 g (22.2 mmol) Acetophenonoxim in 40 ml  $CH_2Cl_2$  umgesetzt, wobei durch die Lösung ein Stickstoffstrom geleitet wurde. Die Lösung wurde anschließend mit 0.1 N  $NaHCO_3$  und Wasser gewaschen, mit  $MgSO_4$  getrocknet und bei 60°C vom Solvens befreit. Aus Cyclohexan 2.30 g (42%) *O*-( $\alpha$ -Acetoxyisobutyryl)-*N*-(1-phenyläthyliden)hydroxylamin (**13a**) als farblose Nadeln mit Schmp. 62–65°C, der nach dreimaligem Umlösen aus Cyclohexan auf 66–67°C stieg. – IR (KBr): 1783 und 1730  $cm^{-1}$ . – NMR ( $CCl_4$ ): s  $\tau = 8.40$  (6H), s 7.76 (3H), s 8.00 (3H), m 2.2–2.86 (5H).



b) *Reaktion von 1a mit Acetophenonoxim und Triäthylamin*: Bei gleicher Ansatzgröße wie unter 5a) und Zusatz von 2.83 g (28.0 mmol) Triäthylamin fällte man nach 5 stdg. Reaktion das Aminhydrochlorid durch Petroläther (40–60°C) aus. Anschließend wurde mit 0.1 N  $H_2SO_4$ , 0.1 N  $NaHCO_3$  und Wasser gewaschen, mit  $MgSO_4$  getrocknet und bei 60°C eingeeengt. Bei der Kristallisation aus Cyclohexan fielen zuerst farblose grobe Kristalle und beim Abkühlen auf 0°C feine farblose Nadeln aus. Rohausb. 3.50 g (60%). Durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan konnten die beiden Verbindungen rein erhalten werden.



2,5,5-Trimethyl-2-(1-phenyläthylidenaminoxy)-1,3-dioxolan-4-on (**14a**): Grobe Kristalle mit Schmp. 134–136°C. — IR (KBr): 1798 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): s τ = 8.42 (3H), s 8.51 (3H), s 8.13 (3H), s 7.73 (3H), m 2.30–2.81 (5H).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (236.4) Ber. C 63.86 H 6.51 N 5.32 Gef. C 63.52 H 6.55 N 5.35

**13a** stimmte in Analyse und Spektren mit der unter 5a) beschriebenen Verbindung überein. In einem zweiten Versuch wurde das Rohprodukt IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurden keine Nebenprodukte festgestellt. Die Integration des NMR-Spektrums zeigte ein Produktverhältnis **13a** : **14a** = 2.5 : 1 an, das sich auch bei längerem Lagern nicht änderte.

Führte man die gleiche Umsetzung nur 30 min bei 30°C durch, so stellte man im Rohprodukt nur **13a** fest. Nach Umkristallisation 2.9 g (53%) mit Schmp. 64–67°C.

c) *Reaktion von α-Acetoxy-α-äthylbutyrylchlorid (1b) mit Acetophenoxim und Triäthylamin:* Bei gleicher Ansatzgröße wie unter 5b) erhielt man nach 7 h Reaktion bei 0°C durch übliche Aufarbeitung ein öliges Rohprodukt, das an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-St. I, Woelm) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert wurde. 5.40 g (89%). — IR (Film): 1830, 1800, 1750 cm<sup>-1</sup>. — Aus der verdünnten Petrolätherlösung kristallisierten nach mehreren Monaten bei -15°C 0.30 g farblose grobe Kristalle von *O*-(α-Acetoxy-α-äthylbutyryl)-*N*-(1-phenyläthyliden)hydroxylamin (**13b**) mit Schmp. 42–43°C aus. — IR (CCl<sub>4</sub>): 1778, 1747 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CCl<sub>4</sub>): t τ = 9.10 (*J* = 7 Hz, 6H), s 7.95 (3H), m 7.7–8.2 (4H), s 7.73 (3H), m 2.12–2.75 (5H).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (291.3) Ber. C 65.95 H 7.27 N 4.81 Gef. C 65.75 H 7.31 N 4.97

Durch fraktionierte Kristallisation erhielt man aus der Mutterlauge 0.77 g 5,5-Diäthyl-2-methyl-2-(1-phenyläthylidenaminoxy)-1,3-dioxolan-4-on (**14b**) als farblose klebrige Kristalle mit Schmp. 42°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 1811 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CCl<sub>4</sub>): t τ = 9.04 (*J* = 7 Hz, 6H), q 8.21 (*J* = 7 Hz, 4H), s 8.11 (3H), s 7.78 (3H), m 2.24–2.75 (5H).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (291.3) Ber. C 65.95 H 7.27 N 4.81 Gef. C 66.59 H 7.32 N 4.66

Das Produktverhältnis **13b** : **14b** wurde in einem weiteren Ansatz im Rohprodukt zu 1 : 2 spektroskopisch ermittelt.

d) *Reaktion von 1-Acetoxy-1-cyclohexancarboxylchlorid (1c) mit Acetophenoxim und Triäthylamin bei 0°C:* In einem 5c) entsprechenden Ansatz mit 1-Acetoxy-1-cyclohexancarboxylchlorid isolierte man 95% Rohprodukt, aus dessen NMR-Spektrum man das Produktverhältnis *O*-(1-Acetoxy-1-cyclohexancarboxyl)-*N*-(1-phenyläthyliden)hydroxylamin (**13**, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-): 2'-Methyl-2'-(1-phenyläthylidenaminoxy)spiro[cyclohexan-1,4'-[1,3]dioxolan]-5'-on (**14**, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-) 1.4 : 1 entnahm. Bei der fraktionierten Kristallisation aus Cyclohexan fiel zuerst das Dioxolanonderivat in farblosen Tafeln mit Schmp. 101–108°C an. — IR (CCl<sub>4</sub>): 1797 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CCl<sub>4</sub>): m τ = 8.31, s 8.18, s 7.78, m 2.3–2.8.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (303.4) Ber. C 67.31 H 6.98 N 4.62

Gef. C 67.30 H 7.25 N 4.54 Mol.-Masse 292–304 (kryoskop. in Benzol)

Aus der Mutterlauge isolierte man in geringer Ausb. durch wiederholte fraktionierte Kristallisation farblose Nadeln des Hydroxylaminderivates mit Schmp. 71–74°C.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (303.4) Ber. C 67.31 H 6.98 N 4.62 Gef. C 66.43 H 6.95 N 4.31

6. *Reaktionen der α-Acyloxy-carbonsäurechloride 1 mit Dimethylcadmium:* Eine Benzollösung von Dimethylcadmium wurde nach Lit.<sup>22)</sup> unter N<sub>2</sub> dargestellt und ihr Gehalt durch Hydrolyse und komplexometrische Titration mit Komplexon und Eriochromschwarz T<sup>23)</sup> bestimmt.

<sup>22)</sup> J. F. Cason und F. S. Prout in Org. Synth., Coll. Vol. III, 601 (1964).

<sup>23)</sup> G. Schwarzenbach und H. Flaschka, Die komplexometrische Titration, F. Enke, Stuttgart 1965.

a) *Reaktion von 1a mit Dimethylcadmium in Benzol bei 6°C*: Zur Lösung von 8.20 g (50.0 mmol) **1a** in 40 ml absol. Benzol ließ man in 10 min 25 mmol  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  in 100 ml Benzol tropfen. Nach 30 min war die Umsetzung beendet (IR-Kontrolle). Nach 2 h schüttelte man mit 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser aus, trocknete mit  $\text{MgSO}_4$  und destillierte das Solvens ab. Ausb. 82% öliges Rohprodukt mit Sdp.  $74^\circ\text{C}/40$  Torr und  $n_D^{20} = 1.4052$ . Reinausb. 45% farbloses wüzig riechendes 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan-4-on (**17a**). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1800\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $s\ \tau = 8.60$  (6H),  $s\ 8.49$  (6H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  (144.1) Ber. C 58.31 H 8.39 O 33.29 Gef. C 58.32 H 8.52 O 33.19

Eine in jeder Hinsicht identische Verbindung wurde nach Lit.<sup>24)</sup> aus  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure und Aceton mit konz. Schwefelsäure erhalten, Ausb. 25%.

b) *Reaktion von 1b mit Dimethylcadmium bei 6°C in Benzol*: Durchführung, wie unter 6a) beschrieben. Ausb. 2.8 g (65%) 5,5-Diäthyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-on (**17b**) mit Sdp.  $90^\circ\text{C}/20$  Torr und  $n_D^{20} = 1.4242$  als farbloses, wüzig riechendes Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1790\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $t\ \tau = 9.05$  ( $J = 7$  Hz, 6H),  $s\ 8.46$  und  $m\ 8.0$ – $8.48$  (10H).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$  (172.2) Ber. C 62.76 H 9.36 O 27.87 Gef. C 63.14 H 9.55 O 27.51

c) *Reaktion von 1-Acetoxy-1-cyclohexan-carbonylchlorid mit Dimethylcadmium bei 6°C in Benzol*: Bei gleicher Reaktionsführung, wie unter 6a) beschrieben, erhielt man 3.7 g (76%) farbloses öliges 2',2'-Dimethylspiro[cyclohexan-1,4'-[1,3]dioxolan]-5'-on (**17**,  $\text{R}^1, \text{R}^2 = -[\text{CH}_2]_5-$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ) mit Sdp.  $114^\circ\text{C}/20$  Torr und  $n_D^{20} = 1.4516$ . – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1789\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $s\ \tau = 8.49$ ,  $s\ 8.35$  (breit).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 O 26.05 Gef. C 65.37 H 8.83 O 25.89

#### 7. Reaktionen von $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäurechloriden mit Diazomethan

a) *Reaktion von 1a mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  im Überschuß*: Zu einer aus 10.3 g (0.10 mol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff in Äther bereiteten trockenen Diazomethan-Lösung<sup>25)</sup> ließ man in 30 min bei  $-3^\circ\text{C}$  3.90 g (23.7 mmol) **1a** tropfen, wobei 500 ml  $\text{N}_2$  in einer Gasbürette aufgefangen wurden. In einer weiteren Stunde bei  $-3^\circ\text{C}$  entwichen weitere 90 ml  $\text{N}_2$ . Die Gesamtausb. war also 590 ml (756 Torr,  $T = 23^\circ\text{C}$ ) (23.4 mmol, 99%). Ein anfangs ausgefallener Niederschlag war wieder in Lösung gegangen. Nach einer weiteren Stunde wurde durch Destillation aufgearbeitet. 2.85 g (70%) Essigsäure-(3-diazo-1,1-dimethyl-2-oxopropylester) (**18a**) als gelbes Öl mit Sdp.  $92$ – $94^\circ\text{C}/0.4$  Torr,  $n_D^{20} = 1.4792$ . Im Vorlauf war etwas Essigsäure-(3-chlor-1,1-dimethyl-2-oxopropylester) enthalten. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2106, 1746,  $1600\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $s\ \tau = 8.53$  (6H),  $s\ 8.00$  (3H),  $s\ 4.48$  (1H).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (170.2) Ber. C 49.40 H 5.92 N 16.46 Gef. C 49.02 H 5.92 N 16.28

b) *Reaktion von 1a mit Diazomethan und Triäthylamin*: Zur Lösung von 8.25 g (50.0 mmol) **1a** und 6.60 g (60.0 mmol) Triäthylamin in 40 ml absol. Äther tropfte man bei  $0^\circ\text{C}$  eine ätherische Diazomethanlösung (aus 0.1 mol Nitrosomethylharnstoff). Innerhalb 6 h wurden 17.5 mmol  $\text{N}_2$  freigesetzt. Das Aminhydrochlorid wurde mit Petroläther ausgefällt und die Lösung i. Vak. eingengt. Durch Destillation erhielt man insgesamt 7.20 g Destillat in 2 Fraktionen,

Fraktion 1: Sdp.  $84$ – $86^\circ\text{C}/0.6$  Torr,  $n_D^{20} = 1.4639$ ,

Fraktion 2: Sdp.  $86$ – $90^\circ\text{C}/0.6$  Torr,  $n_D^{20} = 1.4720$ .

die nach den IR- und NMR-Spektren beide **18a** und das entsprechende Chlormethylketon (Beilsteinprobe positiv) enthielten.

3.4 g der Fraktion 1 wurden daher der Wolf-Umlagerung mit Silberoxid in Äthanol bei  $60^\circ\text{C}$  unterworfen<sup>25)</sup>. Nach Einengen und Aufnehmen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  isolierte man 2.6 g gelbes Öl, das destil-

<sup>24)</sup> P. Salomaa, Suomen Kemistil. B37, 86 (1964); R. C. Fuson und A. J. Rachlin, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1567 (1942).

<sup>25)</sup> Organikum, 5. Aufl., S. 527–547, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

liert wurde. Die 2. farblose Fraktion mit  $n_D^{20} = 1.4432$  erwies sich als Essigsäure-(3-chlor-1,1-dimethyl-2-oxopropylester). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1743 \text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CCl}_4$ ): s  $\tau = 8.49$  (6H), s  $7.99$  (3H), s  $5.80$  (2H).

c) *Reaktion des Säurechlorids 1b mit Diazomethan*: Die Reaktion wurde, wie unter 7a) beschrieben, durchgeführt. Am Anfang fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich später wieder auflöste. Nach 5 h bei  $23^\circ\text{C}$  hatten sich 57%  $\text{N}_2$  entwickelt. Durch Destillation i. Vak. erhielt man 2.74 g (53%) gelbes Öl mit Sdp.  $85-88^\circ\text{C}/0.05$  Torr und  $n_D^{20} = 1.4760$ . Das Produkt gab eine positive Beilsteinprobe und enthielt nach den NMR-Spektren etwa 10% Essigsäure-(1,1-diäthyl-3-chlor-2-oxopropylester) neben Essigsäure-(1,1-diäthyl-3-diazo-2-oxopropylester) (**18b**). Deshalb war auch die Elementaranalyse weniger gut. — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $2110, 1750, 1645 \text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CCl}_4$ ): t  $\tau = 9.21$  (6H,  $J = 7$  Hz), q  $8.00$  (4H,  $J = 7$  Hz), s  $7.96$  (3H), s  $4.37$  (1H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (198.2) Ber. C 54.53 H 7.12 N 14.12 O 24.22  
Gef. C 55.43 H 7.32 N 12.19 O 24.11

[114/75]