

Einführung von Sauerstoff-Funktionen in die α -Stellung von β -Diketonen, 7¹⁾

Oxo-Meldrums Säuren durch Ozonspaltung von (Methoxymethylen)-Meldrums Säuren

Kurt Schank* und Christoph Schuhknecht

Fachrichtung 14.1 Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken 11

Eingegangen am 30. Oktober 1981

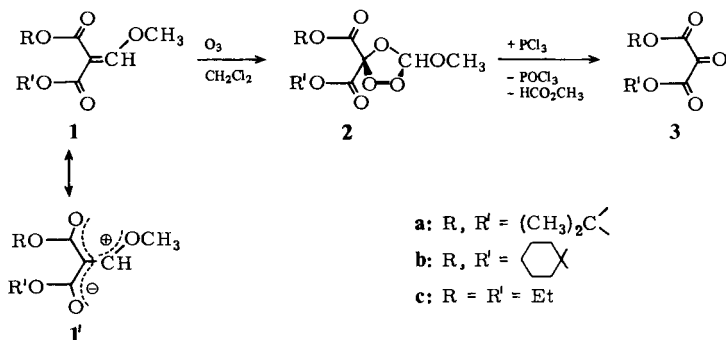
Introduction of Oxygen Functions into the α -Position of β -Diketones, 7¹⁾

Oxo-Meldrum's Acids by Ozonolytic Cleavage of (Methoxymethylene)-Meldrum's Acids

(Methoxymethylene)-Meldrum's acids **1** react with ozone in aprotic medium to form the corresponding sec. ozonides **2** („peroxyorthoformates“). Deoxygenation of **2** with PCl_3 yields Oxo-Meldrum' acids **3**.

Von einfachen Enolethern²⁾ und von β -Acylvinylethern³⁾ als vinylogenen Carbonestern wurde berichtet, daß bei der Ozonspaltung der Etherkohlenstoff der Doppelbindung zum Ester und der β -Kohlenstoff zum Carbonyloxid oxidiert werden, wobei letzteres durch Methanol als Etherhydroperoxid abgefangen wurde. Eine entsprechende Spaltung trat bei β -Arylsulfonylethern⁴⁾ auf, hierbei intermediär gebildete Carbonyloxide konnten auf bekannte Weise⁵⁾ mittels Tetracyanethylen (TCNE) zu α -Oxosulfonen desoxygeniert werden.

In diesem Zusammenhang war es von Interesse, wie sich die polaren β,β -Diacylvinylether **1**, die auch als Carboxonium-ylide **1'** angesehen werden können, bei der Ozonisierung verhalten würden⁶⁾. Überraschend wurden dabei relativ stabile Sekundärozonide **2a, b** mit dem Strukturelement von Peroxyorthoformiaten erhalten. Der Strukturbeweis erfolgte durch Reduktion mit PCl_3 unter aprotischen Bedingungen zu Ameisensäure-methylester und den erst kürzlich auf andere Weise⁷⁾ hergestellten Oxo-Meldrums Säuren **3a, b**.



(Methoxymethylen)malonsäure-diethylester (**1c**) reagierte analog, das Ozonid **2c** konnte jedoch nur in Lösung nachgewiesen werden, daneben entstanden laut DC-Untersuchungen noch mindestens vier weitere peroxidische Produkte in geringer Menge.

Im Hinblick auf den Bildungsmechanismus von **2** wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Die Ozonisierung von **1** wurde in Gegenwart von Benzaldehyd als alternativem Dipolarophil zum Abfangen eines etwaigen freien Carboxyloxids durchgeführt. Dabei entstand nur **2**, der Benzaldehyd wurde nicht eingebaut⁸⁾.

2. Die Ozonisierung von **1** hätte in Gegenwart von TCNE zur Desoxygenierung eines etwaigen freien Carboxyloxids unter direkter Bildung von Ameisensäure-methylester und Tricarbonylverbindung **3** führen sollen. Das eingesetzte TCNE beteiligte sich jedoch nicht an der Reaktion, auch hier war in unveränderter Ausbeute nur **2** gebildet worden.

3. Im Hinblick auf eine etwaige Zwitterionbildung in Form eines Esteroxids wurde 1,2-Dimethoxyethylen⁹⁾ unter gleichen Reaktionsbedingungen in Gegenwart von **3b** ozonisiert. Im dabei resultierenden Produktgemisch war jedoch **2b** nicht enthalten.

Die gefundenen Ergebnisse lassen sich so interpretieren, daß auf eine zunächst erfolgende Primärzonoxydbildung kein klassischer Zerfall in freie Carbonylkomponente und freies Zwitterion nach dem Criegee-Schema mit nachfolgender Cycloaddition zu **2** erfolgt. Beispiele für solche Abweichungen wurden schon in der Literatur¹⁰⁾ erwähnt.

Weitergehende Versuche, die beschriebene Reaktionsfolge auf das 1,3-Cyclohexandionsystem auszuweiten, scheiterten daran, daß es nicht gelang, 2-(Methoxymethylen)dimedon als Analogon zu **1a** herzustellen. Selbst das kürzlich beschriebene 2-(Hydroxymethylen)dimedon¹¹⁾ ließ sich nach keinem der bekannten Verfahren methylieren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

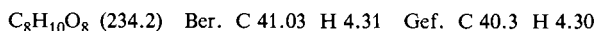
Experimenteller Teil

Ozonquelle: Ozongenerator Fischer 503, Kapazität 2.25 mmol Ozon/min bei einer Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit von 50 l/h. – Schmelzpunkte: Gerät Fus-O-mat¹²⁾. – IR-Spektren: Geräte Beckman IR 33 und IR 4230. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und A 60. – DC-Kontrollen: DC-Fertigplatten mit Kieselgel 60F-254 der Fa. Merck. – Elementaranalysen: Verfahren nach *Walisch*¹³⁾.

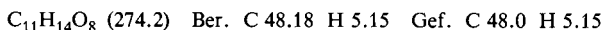
Ozonisierung der (Methoxymethylen)malonester **1**

a) Eine Lösung von 1.86 g (10 mmol) **1a**¹⁴⁾ bzw. 2.26 g (10 mmol) **1b**¹⁴⁾ in 100 ml absol. Methylenchlorid wurde bei -20°C mit der 4-fach molaren Menge an Ozon versetzt. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 30 ml absol. CCl_4 aufgenommen und die Lösung 8 h auf -20°C gekühlt. Die auskristallisierten Ozonide **2** wurden abgesaugt (im Falle von **2a** auf vorgekühlter Filternutsche) und i. Vak. bei $< 0^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

5'-Methoxy-2,2-dimethylspiro[1,3-dioxan-5,3'-[1,2,4]trioxolan]-4,6-dion (**2a**): Ausb. 1.60 g (69%), Schmp. 10°C (langsame Zers.)¹⁵⁾.



5''-Methoxydispiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan-5',3''-[1,2,4]trioxolan]-4',6'-dion (**2b**): Ausb. 1.75 g (64%), Schmp. 65°C (bei 88°C exotherme Zersetzung mittels der Aufheizkurve im Fus-O-Mat¹²⁾ registriert).



b) 4.0 g (20 mmol) (Methoxymethylen)malonester **1c**¹⁶⁾ in 150 ml absol. Methylenchlorid wurden bei 0°C mit 80 mmol Ozon versetzt. Danach war gemäß einer IR-Kontrolle die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsbande bei 1600 cm^{-1} verschwunden. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mittels DC untersucht. Es zeigte sich, daß neben dem Hauptprodukt **2c**

noch 4 weitere peroxidische Nebenprodukte in geringer Menge gebildet worden waren. Auf eine Trennung wurde verzichtet, **2c** konnte anhand der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Analogie zu **2a, b** identifiziert werden (Tab. 1); zum präparativen Nachweis wurde das Peroxidgemisch mit 50 ml PCl_3 versetzt und 8 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden gebildetes POCl_3 sowie der Überschub an PCl_3 abdestilliert und der Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert. Es wurden 1.54 g (44%) Mesoxalsäure-diethylester vom Sdp. $99^\circ\text{C}/12$ Torr (Lit.¹⁷⁾ Sdp. $117^\circ\text{C}/31$ Torr) gefunden.

Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten von **2**

	IR (Lösung) C=O cm^{-1}	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS intern), δ (ppm)		
		CH (s, 1H)	OCH ₃ (s, 3H)	Sonstige
2a	1795, 1760 ^{a)}	6.63	3.96	1.9 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 2 CH ₃
2b	1805, 1770 ^{b)}	6.63	3.67	1.3–2.3 (m, 10H) [CH ₂] ₅
2c		6.27	3.53	4.38 (q, $J = 7$ Hz, 4H) 1.38 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 2 C ₂ H ₅
c)		5.00	3.35	–

a) In CH_2Cl_2 . – b) In CHCl_3 . – c) Zum Vergleich die Werte von Trimethylorthoformiat.

Reduktion der Sekundärozonide 2a, b zu Oxo-Meldrums Säuren 3: 2.34 g (2.74 g) (10 mmol) **2a** (**2b**) wurden in 50 ml PCl_3 6 h (3 h) bei 0°C gerührt. Gebildetes POCl_3 und der Überschub an PCl_3 wurden i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in 50 ml absol. CCl_4 aufgenommen. Beim Kühlen auf -20°C kristallisierten die Oxo-Meldrums Säuren **3** aus und konnten aus absol. CCl_4 umkristallisiert werden. Ausbeuten: 0.97 g (61%) **3a** vom Schmp. 105°C (Zers.) bzw. 1.28 g (65%) **3b** vom Schmp. 97°C . Schmelzpunkte sowie spektroskopische Daten stimmten mit den zuvor beschriebenen⁷⁾ überein.

- 1) 6. Mitteil.: K. Schank und M. Adler, Chem. Ber. **114**, 2019 (1981) (dort versehentlich als 5. Mitteil. bezeichnet; als 5. Mitteil. soll gelten: K. Schank, R. Blattner, V. Schmidt und H. Hasenfratz, Chem. Ber. **114**, 1938 (1981)).
- 2) R. E. Thompson, J. Org. Chem. **27**, 4498 (1962).
- 3) P. S. Bailey, S. B. Mainthia und C. J. Abshire, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6136 (1960).
- 4) K. Schank und F. Werner, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1977.
- 5) R. Criegee und P. Günther, Chem. Ber. **96**, 1564 (1963).
- 6) Vgl. hierzu die Ozonspaltung eines C-Tetrazolium-C-ylids: F. A. Neugebauer, H. Fischer und C. Krieger, Chem. Ber. **112**, 2369 (1979).
- 7) G. Bouillon und K. Schank, Chem. Ber. **113**, 2630 (1980).
- 8) Vgl. „The added aldehyde effect“: J.-S. Su und R. W. Murray, J. Org. Chem. **45**, 678 (1980).
- 9) 3: 1-Z,E-Gemisch; wir danken der Dynamit Nobel AG für die freundliche Überlassung dieser Substanz.
- 10) 10a) P. S. Bailey in Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 39/I, p. 45, Academic Press, New York 1978. – 10b) H. Selizer, S. Gäß und F. Korte, Angew. Chem. **92**, 483 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 474 (1980).
- 11) O. S. Wolfbeis und H. Junek, Z. Naturforsch. **B 34**, 283 (1979).
- 12) Fus-O-Mat Typ 1 der Fa. W. C. Heraeus GmbH, D-6450 Hanau.
- 13) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- 14) G. A. Bihlmayer, G. Derflinger, J. Derkosch und O. E. Polansky, Monatsh. Chem. **98**, 564 (1967).
- 15) Schmelzpunktbestimmung im sich langsam erwärmenden Eisbad.
- 16) W. E. Parham und L. J. Reed, Org. Synth. **28**, 60 (1948).
- 17) R. S. Curtiss und E. K. Stracham, J. Am. Chem. Soc. **33**, 396 (1911); s. a. J. Faust und R. Mayer, Synthesis **1976**, 411.

[379/81]