

TERTIÄR-ALKYLIERUNGEN. DARSTELLUNG VON TERT.-BUTYL-MALON-
SÄUREDIÄTHYLESTER UND 3-TERT.-BUTYL-PENTANDION-(2.4)

Peter Boldt und Hans Militzer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received 26 May 1966)

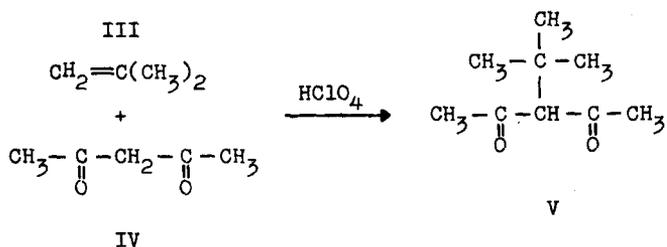
Die Einführung von tert.-Alkylgruppen durch Umsetzung von tert.-Alkylhalogeniden mit CH-aciden Verbindungen gelang bei Verwendung von Basen als Kondensationsmittel bisher nur in einem Fall und mit sehr schlechten Ausbeuten, nämlich bei der Darstellung des tert.-Butyl-malonsäurediäthylesters (1). Wie wir zeigen konnten (2), lassen sich tert.-Alkylgruppen mit guten Ausbeuten in Malonsäuredinitril und Malonsäurediäthylester einführen, wenn man Lewis-Säuren als Katalysatoren verwendet; beim Malonsäurediäthylester erwies sich Bortrifluorid-Ätherat als geeignet. Da hierbei die Ausbeuten in undurchsichtiger Weise von der Qualität des Ätherats abhängen können, untersuchten wir die Reaktion reiner Malonester-Bortrifluorid-Komplexe mit tert.-Butylhalogeniden.

Die Malonester-Komplexe mit einem $[\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{BF}_3 \text{ (I)}]$ und zwei Molekülen Bortrifluorid $[\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{BF}_3 \text{ (II)}]$ ließen sich leicht aus den Komponenten bei -70° in Schwefeldioxid gewinnen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielten

wir in sehr guten Ausbeuten I als farbloses Öl (NMR-Spektrum in CD_3NO_2 (3): Triplet -1.30 ($J = 7$ Hz), Singulett -3.68 und Quadruplett -4.36 ($J = 7$ Hz) ppm, Flächenverhältnis 3:1:2) und II in Form farbloser Kristalle (NMR-Spektrum in CD_3NO_2 (3): Triplet -1.39 ($J = 7$ Hz), Singulett -3.98 und Quadruplett -4.54 ($J = 7$ Hz) ppm, Flächenverhältnis 3:1:2). Aus beiden Verbindungen konnte durch Erwärmen mit wässrigem Natriumhydrogencarbonat der Malonsäurediäthylester vollständig zurückgewonnen werden.

Umsetzung von I und II mit überschüssigem tert.-Butylchlorid in Nitromethan (36 Stdn., 20°) lieferte tert.-Butylmalonester $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ mit 59 % bzw. 43 % Ausbeute (4). Bei Verwendung von tert.-Butylbromid ließen sich nur Ausbeuten bis 10 % erzielen.

Für die tert.-Alkylierung von CH-aciden Verbindungen, die Ketogruppen enthalten, schienen Lewis-Säuren als Katalysatoren weniger gut geeignet. Zur Darstellung des noch unbekannteren 3-tert.-Butyl-pentandion-(2,4) (V) versuchten wir daher die zur Reaktion mit Pentandion-(2,4) (IV) bzw. dessen Enol benötigten tert.-Butylkationen (5) durch Protonisierung von 2-Methylpropen (III) mit Perchlorsäure zu erzeugen:



36-stündiges Schütteln (20°) einer Lösung von IV und 70-proz. Perchlorsäure (1 Äquiv.) in Nitromethan mit III (1 at) gab - nach Aufnahme von 15 Äquivalenten des Alkens - ein Reaktionsgemisch, dessen obere Phase aus Oligomeren von III, überwiegend aus Triisobuten (Gaschrom.), bestand. Die untere lieferte nach Ausschütteln mit Petroläther und verd. Natriumcarbonat (zur Entfernung der Säure und von nicht umgesetzten IV) sowie Destillation reines V (59 % d.Th. bezogen auf IV; Sdp. 76 - 79°, 11 Torr; n_D^{20} 1.4392; NMR-Spektrum in CCl_4 (3): Drei Singulets bei -1.04, -2.17 und -3.60 ppm mit dem Flächenverhältnis 9:6:1). - Damit ist gezeigt, daß sich auch β -Diketone direkt tert.-alkylieren lassen.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die Überlassung von Chemikalien und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

REFERENCES

1. A.W.Dox und W.G.Bywater, J.Amer.chem.Soc. 58, 731 (1936);
E.Gryszkiewicz-Trochimowski und O.Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull.Soc.chim.France 1951, 269;
H.F.van Woerden, Rec.trav.chim.Pays-Bas 83, 920 (1963).
2. P.Boldt und L.Schulz, Naturwissenschaften 51, 288 (1964).
3. Innerer Standard Tetramethylsilan = 0 ppm.
4. Ausbeutebestimmung gaschromatographisch (2 % Silicon-Gummi GE SE 30 auf Chromosorb W, 110°) mit 1,4-Dimethoxybenzol als innerem Standard.
5. S.Patai und S.Dayagi, J.chem.Soc.(London) 1962, 726.