

	(5), Fp [°C]	Ausb. [%]	(3), Kp [°C/0,1 Torr]	Ausb. [%]
(a), X=H	79–80 (Lit. [3] 79–80)	53	103–105	22
(b), X=Cl	150–151	46	117–120	32
(c), X=Br	157–158	58	138–142	41

mit den Produkten überein, die man aus den entsprechenden Thionylanilinen und Dimethylbutadien erhält [2,3] (Fp, Misch-Fp, IR-Spektrum).

Experimentelle Beispiele:

(1c) → (2c): 34,4 g (0,2 mol) *p*-Bromanilin wurden in 300 ml wasserfreiem Äther bei –20 °C tropfenweise mit 15,1 g (0,1 Mol) Piperidin-*N*-sulfensäurechlorid versetzt. Sobald die Temperatur danach auf 0 °C angestiegen ist, saugt man das Piperidinhydrochlorid ab und destilliert den Äther bei Zimmertemperatur ab. 34,5 g gelbbrauner Rückstand kristallisiert beim Anreiben; zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert: 20,1 g.

(2a) → (3a): 18,0 g wie oben aus Anilin und Piperidin-*N*-sulfensäurechlorid hergestelltes Rohprodukt, wurde mit 20 ml Dimethylbutadien 6 Std. auf 70 bis 80 °C erwärmt. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand wurde an 850 g Silicagel (Säule 4×90 cm) mit Hexan/Aceton (100:3 v/v) chromatographiert. Die ersten 300 ml enthielten 10,9 g rohes (3a). Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit 1-proz. Salzsäure und 1-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet, eingedampft und destilliert. Nach einem Vorlauf vom Kp = 35 bis 103 °C/0,1 Torr wurden 3,8 g (3a) erhalten.

(3b) → (5b): 3,6 g (0,015 mol) (3b) wurden mit 2,9 g (0,015 mol) Perphthalsäure in 32 ml Äther 2 Std. bei –5 °C stehen gelassen. Die Lösung wurde mehrmals mit 1-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, getrocknet und abgedampft. 2,1 g Rückstand kristallisiert beim Anreiben. Zweimal aus Petroläther umkristallisiert: 1,8 g (5b), identisch (Fp, Misch-Fp, IR-Spektrum) mit aus *p*-Chlorsulfonylanilin und Dimethylbutadien (20 Std., 70 °C, 68%) hergestelltem Produkt.

Eingegangen am 12. September 1966 [Z 331]

[1] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 745.

[2] Zusammenfassung der Reaktion von Sulfonylanilinen: G. Kresze, Angew. Chem. 74, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 89 (1962).

[3] O. Wichterle u. J. Rocek, Chem. Listy 47, 1768 (1953).

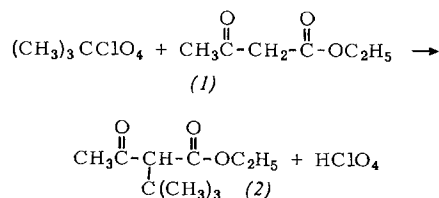
Einführung tertiärer Alkylgruppen in CH-acide Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. P. Boldt und cand. chem. W. Thielecke^[*]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

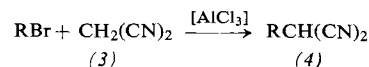
Malonsäuredinitril, Malonester und Acetylaceton lassen sich mit tert.-Butylhalogeniden oder Isobuten unter Lewis-Säure- bzw. Brönsted-Säure-Katalyse direkt tert.-butylieren^[1,2]. Für Acetessigester (1) erwiesen sich beide Verfahren als präparativ unbrauchbar^[3].

Wir erhielten 2-tert.-Butyl-acetessigester (2) mit 68-proz. Ausbeute durch Umsetzung von Acetessigester (1) mit tert.-Butylperchlorat in Nitromethan; auf gleiche Weise ließ sich 2-tert.-Amyl-acetessigester darstellen (Ausb. 65%). Die Konstitution von (2) [Kp (korr.) = 210 °C/760 Torr; $n_D^{20} = 1,4291$]



ist durch Elementaranalyse und NMR-Spektrum [$\delta = -1,05$ (9, s); –1,27 (3, t, $J = 7$ Hz); –2,13 (3, s); –3,18 (1, s); –4,15 ppm (2, q, $J = 7$ Hz)^[4]] gesichert. Ferner steht das Massenspektrum im Einklang mit dem für 2-Alkylderivate des Acetessigesters ermittelten Fragmentierungsschema^[5].

An der Reaktion



prüften wir ferner, ob bei säurekatalysierten Alkylierungen CH-acider Verbindungen außer tert.-Butylbromid auch sterisch anspruchsvollere oder stärker zur Eliminierung von Halogenwasserstoff neigende tert.-Alkylhalogenide verwendbar seien. Die Ausbeuten an alkylierten Malonsäuredinitrilen (4) sind in der Tabelle angegeben; die Strukturen sind durch Elementaranalysen und NMR-Spektren gesichert.

	R	Ausb. [%]	¹ H-NMR-Daten [4] δ (ppm)
(4a)		57	–0,97 (3, t; $J = 7$ Hz) –1,20 (6, s) –1,61 (2, q; $J = 7$ Hz) –3,52 (1, s)
(4b)		30	–0,95 (6, d; $J = 6,5$ Hz) –1,14 (6, s) ca. –1,8 (1, h; $J \approx 6,5$ Hz) –3,76 (1, s)
(4c)		4	–1,08 (9, s) –1,26 (6, s) –3,65 (1, s)
(4d)		17	–1,77 (12, s) –1,80 (12, s) ca. –2,15 (3, m) –3,28 (1, s)

Auch acide Methin-Protonen lassen sich unter Lewis-Säure-Katalyse durch tert.-Alkylgruppen substituieren. Methylmalonsäuredinitril lieferte mit Aluminiumchlorid und tert.-Butylbromid 3,3-Dicyan-2,2-dimethylbutan [Ausb. 38%; NMR-Spektrum: $\delta = -1,23$ (3, s); –1,70 ppm (1, s)^[4]].

2-tert.-Butylacetessigester (2): Unter Rühren gibt man bei 0 °C innerhalb 3 Std. eine Lösung von 0,3 mol AgClO_4 in 180 ml Nitromethan in eine Mischung von 0,9 mol (1), 0,3 mol tert.-Butylbromid und 30 ml Nitromethan, hält dann noch 3 Std. bei 0 °C, filtriert, wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet und vertreibt das Lösungsmittel. Überschüssiges (1) im Destillationsrückstand (0,425 mol) verseift man durch 45-stdg. Rühren mit 425 ml 1N NaOH bei 40 °C, extrahiert nach dem Erkalten mit Äther und destilliert den Abdampfdruckstand der vereinigten und getrockneten Ätherauszüge. Ausbeute: 37,8 g (2); Kp = 95–98 °C/12 Torr.

