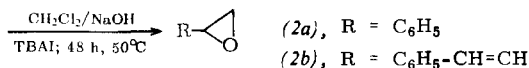
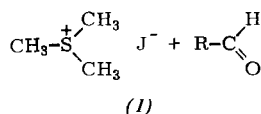


äthylammoniumchlorid^[2], n-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid^[3], Tetra-n-butylammoniumjodid^[4]) aus der wäßrigen in eine organische Phase überführt werden. Hervorragende Beispiele sind die Cycloadditionen^[2, 3, 5] und Einschleibungsreaktionen^[6] von Halogencarbenen, die mit wäßriger Natronlauge erzeugt wurden.

Wir berichteten kürzlich^[7] über Wittig-Olefinierungen mit nicht stabilisierten Triphenylalkylidenphosphoranen im Zweiphasensystem Dichlormethan/wäßrige Natronlauge. Unsere Annahme, daß es sich hierbei um eine – durch das Phosphoniumsalz – phasentransfer-katalysierte Reaktion handelt, wird durch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen von Sulfonium- und Oxosulfoniumsalzen (über intermediäre Sulfonium- bzw. Oxosulfonium-Ylide^[9]) unter ähnlichen Bedingungen untermauert. Das Trimethylsulfonium-Ion sollte ebenso wie Tetraalkylammonium-Ionen mit kleinen Alkylsubstituenten^[4] phasentransfer-katalytisch nicht aktiv sein. Entsprechend reagiert Trimethylsulfoniumjodid (1) im Zweiphasensystem CH₂Cl₂/NaOH nicht mit Benzaldehyd. hingegen läßt sich bei Zusatz von 1–5 Mol-% Tetrabutylammoniumjodid (TBAI) 2-Phenylloxiran (2a) (Kp=77°C/11 Torr; n_D²⁰ = 1.5359^[9]) in >90% Ausbeute isolieren.



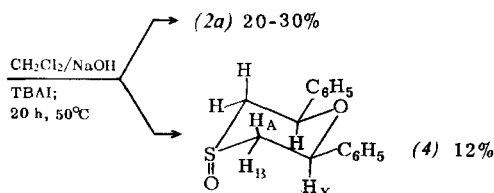
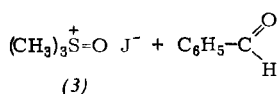
Trotz der langen Reaktionsdauer von 48 h bei 50°C ist weder eine Hydrolyse des Sulfoniumsalzes, noch eine Cannizzaro-Reaktion des Benzaldehyds zu beobachten.

Mit Zimtaldehyd erhält man ebenso glatt in 85% Ausbeute das 2-(2-Phenylvinyl)oxiran (2b) (Kp=64°C/0.1 Torr). ¹H-NMR-Spektrum von (2b) (in CDCl₃, ppm gegen TMS intern): Arom. H: 7.20–7.55 (5H); Olef. H: AB-Teil eines ABX-Spektrums, zentriert bei 6.37 (2H) (J_{A-X}=2, J_{B-X}=8, J_{A-B}=16 Hz); Cyclopropyl-H: 3.30–3.60 M (1H), 2.85 bis 3.15 M (1H), 2.60–2.80 M (1H).

Mit Ketonen sind die Ausbeuten auch bei verlängerten Reaktionszeiten gering. Acetophenon wurde nach 72 h zu 36%, Benzophenon zu 18% zum Oxiran umgesetzt.

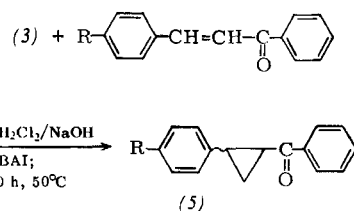
Interessant sind die Reaktionen des Trimethyl-oxo-sulfoniumsalzes (3). Mit Benzaldehyd wird das Oxiran (2a) nur zu 20–30% gebildet. Daneben erhält man in 12% Ausbeute eine farblose, kristalline Substanz, Fp=180°C, die nach Elementaranalyse und spektroskopischen Daten als 2,6-Diphenyl-1,4-oxathian-4-oxid (4) identifiziert wurde.

IR-Spektrum von (4) (KBr-Preßling): ν_{S=O} 1025^[8], ν_{C=O} 1076 cm⁻¹. ¹H-NMR-Spektrum: 7.38 S (10H), AA'BB'X-



Spektrum mit δX = 5.60 DXD (2H) (J_{A-X}=2, J_{B-X}=10 Hz), AB-Teil: 2.34–3.20 M (4H). Massenspektrum: m/e = 272 (M⁺), 104 (C₆H₅-ĊH-CH₂⁺). Molekulargewicht osmometrisch 272 (ber. 272).

Bemerkenswert glatt reagiert (3) mit α,β-ungesättigten aromatischen Ketonen:



	Fp [°C]	Ausbeute [%]
R = H [9]	37–43	86
R = CH ₃	85–87	78
R = OCH ₃	farbl. Öl	74

Hier zeigt sich die gleiche Selektivität, die von Corey et al.^[9] beobachtet wurde: es entstehen keine Oxirane, sondern Cyclopropanderivate (5) als cis/trans-Isomergemische.

Mit 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on erhält man je nach Molverhältnis der Reaktionspartner glatt Mono- oder Biscyclopropylketone.

2-Phenylloxiran (2a):

10.6 g (0.1 mol) Benzaldehyd und 0.5 g (1.35 mmol) TBAI werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit 100 ml 50-proz. wäßriger Natronlauge unterschichtet. Nach Zugabe von 20.4 g (0.1 mol) Trimethylsulfoniumjodid erwärmt man unter kräftigem Rühren 48 h auf 50°C, wobei das anfangs ungelöste Sulfoniumsalz verschwindet. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Destillation ergibt 11 g (92%) (2a).

Eingegangen am 26. Juni 1973 [Z 885a]

- [1] C. M. Starks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 195 (1971).
- [2] M. Makosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.
- [3] G. Joshi, N. Singh u. L. Pande, Tetrahedron Lett. 1972, 1461.
- [4] A. W. Herriott u. D. Picker, Tetrahedron Lett. 1972, 4521.
- [5] L. Skattebøl, G. Aziz Abskharoun u. T. Greibrokk, Tetrahedron Lett. 1973, 1367.
- [6] I. Tabushi, Z. Yoshida u. N. Takahashi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6670 (1970).
- [7] G. Märkl u. A. Merz, Synthesis 1973, 295.
- [8] P. B. D. De la Mare, D. J. Millen, J. G. Tillett u. D. Watson, J. Chem. Soc. 1963, 1619.
- [9] E. J. Corey u. M. Chaykowsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).

Phasentransfer-katalysierte Alkylierung von Alkoholen mit Dimethylsulfat im wäßrigen System

Von Andreas Merz^[*]

Alkohole lassen sich mit Dimethylsulfat nicht direkt, in Form ihrer Alkalimetallsalze nur schwer in ihre Methyl-

[*] Dr. A. Merz
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

äther umwandeln. Ausnahmen sind wenige aktivierte Alkohole wie Propargylalkohol, Benzylalkohol, Cyanhydrin u. a.^{11, 21} Sjöberg und Sjöberg³¹ beschrieben die Methylierung von Alkoholen mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natrium-methylsulfinylmethanid als Base.

Ausgehend von der Untersuchung der Phasentransfer-katalysierten Hydrolyse von n-Bromoctan durch Herriott und Picker⁴¹ sei hier über die Dimethylsulfat-Verätherung von Alkoholen in Zweiphasensystemen unter Anwendung des Prinzips der Phasentransfer-Katalyse⁵¹ berichtet.

Mit Dimethylsulfat im Zweiphasensystem mit 50-proz. wäßriger Natronlauge unter Zusatz von ca. 1 Mol-% Tetrabutylammoniumjodid (TBAI) reagieren Alkohole fast durchweg quantitativ zu den entsprechenden Methyläthern (vgl. Tabelle 1).

Die organische Phase kann entweder der Alkohol selbst oder eine Mischung des Alkohols mit einem inerten organischen Lösungsmittel (Petroläther, Benzol, Äther, Dichlormethan) sein. Neben primären, sekundären und tertiären Alkoholen, die durch ungesättigte oder elektronenziehende Nachbargruppen aktiviert sind (Beispiele (1)–(10)), lassen

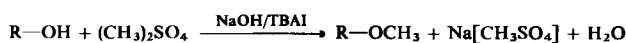
sentransfer-katalysierte Zweiphasenreaktion versagt bei Verbindungen, die sich in 50-proz. Natronlauge gut lösen, z. B. bei Carbonsäuren und Kohlenhydraten. Carbonsäureester werden unter den Reaktionsbedingungen glatt verseift und entziehen sich dadurch der Reaktion.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Zweiphasensystem aus der Lösung von 0.5 mol des zu veräthernden Alkohols und 1 g TBAI in 200 ml Petroläther (Kp 50–70°C) und 1.3 mol 50-proz. NaOH wird 15–30 min durch kräftiges Rühren äquilibriert, wobei eine schwache Wärmetönung zu beobachten ist. Unter Kühlung werden 0.6 mol Dimethylsulfat während 1 h so zugetropft, daß die Temperatur 45°C nicht übersteigt. Anschließend rührt man 2–3 h und nach Zugabe von 10 ml konz. NH₃ weitere 30 min bei Raumtemperatur. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser trennt man die organische Phase ab, wäscht sie mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und arbeitet nach üblicher Weise auf.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Ausbeute hängt beträchtlich von guter

Tabelle 1. Phasentransfer-katalysierte Ätherbildung nach



	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])	n _D ²⁰	Lit.
(1)	(HC≡C) ₂ C—t-C ₄ H ₉ [7]	95	(36)	—	—
(2)	(HC≡C) ₂ C—C ₆ H ₁₁ [7]	90	56/0.02	1.4789	—
(3)	(HC≡C) ₂ C—C ₆ H ₅ [7]	97	56/0.01	1.5308	—
(4)	C ₆ H ₅ —CH ₂ —	92	63/12	1.5028	[1]
(5)	C ₆ H ₅ —CH ₂ —CH ₂ —	90	80/12	1.4991	[1]
(6)	C ₆ H ₅ CH—CH ₃	93	63/12	1.4912	—
(7)	C ₆ H ₅ —C(CH ₃) ₂	85	85/12	1.5050	—
(8)	C ₆ H ₅ CH=CH—CH ₂ —	90	115/12	1.5466	[1]
(9)	C ₆ H ₅ —CH—CCl ₃	86	(52)	—	—
(10)	(C ₆ H ₅) ₃ C—	80	(81–82)	—	[8]
(11) bis (14)	n-C _n H _{2n+1} — (n = 5, 6, 7, 8)	ca. 90	—	—	—
(15)	t-C ₄ H ₉ —CH ₂ —	70	80–81/760	1.3725	—
(16)	CH ₃ —CH—C ₃ H ₇	60	89–91/760	1.3968	—
(17)	(–)-p-Menth-3-yl	54	82–83/12	1.4438 [α] _D ²⁵ = –93° (5-proz. i. CHCl ₃)	[9]

Nicht in der Literatur beschriebene Äther wurden durch IR- und NMR-Spektren eindeutig identifiziert.

sich auch gesättigte primäre Alkohole glatt umsetzen. (Beispiele (11)–(15)).

Das angreifende Nucleophil ist das im Säure-Base-Gleichgewicht befindliche Alkoholat-Ion⁴¹. So reagieren sekundäre Alkohole entsprechend ihrer geringeren Acidität wesentlich träger, tertiäre überhaupt nicht. Im erstgenannten Fall bewirkt ein Überschuß an Dimethylsulfat noch präparativ brauchbare Ergebnisse (Beispiele (16), (17)). Daß sterische Hinderung keine Rolle spielt, zeigt neben den Beispielen (7) und (10) auch die glatte Bildung des Methylneopentyläthers (15).

Die Zweiphasenmethode ist der klassischen Williamson-Synthese hinsichtlich der experimentellen Einfachheit deutlich überlegen. Auch der Verätherung von Alkoholen mit Diazomethan nach E. Müller⁶¹ dürfte dieses Verfahren häufig vorzuziehen sein; die Alkohole (1), (2), (3) und (10) reagieren z. B. nicht mit Diazomethan. Die pha-

Durchmischung ab; bei Halbmikroansätzen mit Magnetrührer ist daher ein 1.5-facher Überschuß an Dimethylsulfat zu empfehlen.

Eingegangen am 26. Juni 1973 [Z 885 b]

[1] J. v. Braun, E. Anton u. K. Weißbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 2847 (1930).

[2] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl. Thieme Verlag, Stuttgart 1965, Bd. VI/3, S. 33 ff; und zit. Lit.

[3] B. Sjöberg u. K. Sjöberg, Acta Chem. Scand. 26, 275 (1972).

[4] A. W. Herriott u. D. Picker, Tetrahedron Lett. 1972, 4521.

[5] C. M. Starks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 195 (1971); G. Märkl u. A. Merz, Synthesis 1973, 295; A. Merz u. G. Märkl, Angew. Chem. 85, 867 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 10 (1973).

[6] E. Müller u. W. Rundel, Angew. Chem. 70, 105 (1958).

[7] R. D. Dillard u. D. E. Pavey, J. Org. Chem. 36, 749 (1971).

[8] G. Wittig, M. Heintzler u. M.-H. Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 201 (1947).

[9] D. S. Tarbell u. M. C. Paulson, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2842 (1946).