

HORST BAGANZ und KLAUS PRAEFCKE *)

Über 1.2-Dialkoxy-äthene, XIII¹⁾

Addition von Acetaldehyd-diäthylacetal und Orthoameisensäure-triäthylester an 1.2-Dialkoxy-äthene

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

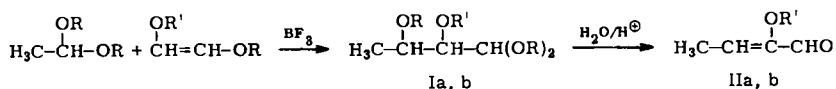
(Eingegangen am 22. Februar 1963)

Die Addition von Acetaldehyd-diäthylacetal und Orthoameisensäure-triäthylester an 1.2-Diäthoxy-äthen und 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat wird beschrieben. Die in sehr guten Ausbeuten erhaltenen Additionsprodukte lassen sich in die bisher unbekannten α -Alkoxy-crotonaldehyde und in die Trioseredukton-2-alkyläther überführen. Die IR-Spektren dieser beiden Verbindungstypen werden diskutiert.

In der Literatur sind bisher Additionen von gesättigten Alkoxyverbindungen an Vinyläther, Vinylester oder Ketene unter der katalytischen Wirkung von Bortrifluorid²⁻⁴⁾ oder anderen Metall- oder Nichtmetallhalogeniden, z. B. Eisen(III)-chlorid⁵⁾, Zinnchlorid und Titan(III)-chlorid⁴⁾ beschrieben. Während M. MUELLER-CUNRADI und K. PIEROH²⁾ die Addition von Acetaldehyd-diäthylacetal an Vinyläther durch Ausbildung von Carbanionen infolge Abspaltung eines α -ständigen Protons erklärten, konnten R. I. HOAGLIN und D. H. HIRSH³⁾ zeigen, daß vielmehr eine C—OR-Bindung der Acetalgruppe gesprengt wird.

Die Arbeiten von H. MEERWEIN⁶⁾ beweisen gleichfalls, daß die Einwirkung von Bortrifluorid und ähnlicher Katalysatoren auf gesättigte Alkoxyverbindungen, die keine Protonen abspalten können, zu einer Ionisation der betreffenden Acetale oder Orthoester in Carboniumionen und Anionen führt.

Die Addition von Acetaldehyd-diäthylacetal an 1.2-Diäthoxy-äthen und 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen (Isomerengemische der vorstehenden Mitteil.) in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat verlief in hohen Ausbeuten nach folgendem Reaktionsschema:

a: R = C₂H₅; R' = C₆H₅b: R = R' = C₂H₅

*) Auszug aus der Dissertat. Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg 1963.

1) XII. Mitteil.: H. BAGANZ, K. PRAEFCKE und J. ROST, Chem. Ber. **96**, 2657 [1963], vorstehend.2) Amer. Pat. 2165962 [1939]; vgl. C. A. **33**, 8210 [1939].3) J. Amer. chem. Soc. **71**, 3468 [1949].4) J. W. COPENHAVER, Amer. Pat. 2527533 [1950]; vgl. C. A. **45**, 1622i [1951].5) E. KOBAYASKI, Japan. Pat. 2169 ('56) [1956]; vgl. C. A. **51**, 9677 g [1957].6) Angew. Chem. **67**, 374 [1955].

Die erhaltenen α -Phenoxy- bzw. α -Äthoxy- β -äthoxy-butyraldehyd-diäthylacetale (Ia, b) lassen sich unter besonderen Hydrolysebedingungen⁷⁾ zu den bisher unbekannten α -Phenoxy- bzw. α -Äthoxy-crotonaldehyden (IIa, b) verseifen. Es findet hierbei also neben der Hydrolyse der Acetalgruppe eine Alkoholabspaltung aus der α,β -Stellung statt.

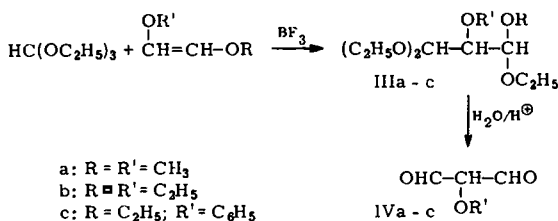
Im Gegensatz zu dem Phenoxycrotonaldehyd (IIa) ließ sich der Äthoxycrotonaldehyd (IIb) sowohl als solcher, als auch als Dinitrophenylhydrazon nicht rein darstellen. Im IR-Spektrum (als Film) zeigen aber beide α -substituierten Crotonaldehyde die zu erwartende Absorption bei 2750/cm (CH-Schwingung der Aldehydgruppe), Absorptionen im Bereich 1745–1650/cm (α,β -ungesättigte Carbonylgruppe), Banden bei 1220/cm (Enoläthergruppe), Absorptionen im Ätherbereich um 1100/cm und Deformationsschwingungen der C=C-Doppelbindung unterhalb von 900/cm. Außerdem sind im IR-Spektrum des α -Phenoxy-crotonaldehyds (IIa) die für Phenylkerne typischen Frequenzen bei 1500 und 1600/cm vorhanden.

Im Falle von IIa gelang die Darstellung des entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazons.

Die analoge Addition von Orthocarbonsäure-triäthylester an 1,2-Dialkoxy-äthene sollte zu Reaktionsprodukten führen, die eine einfache Darstellung von Redukton-2-äthern ermöglichen.

Den ersten Vertreter dieser 2-Alkoxy-1,3-dicarbonylverbindungen, den Trioseredukton-2-benzyläther, erhielten J. P. C. SCHWARZ und M. MACDOUGALL⁸⁾ durch Perjodatabbau der 2-O-Benzyl-D-arabinose. Die erste wirkliche Synthese zweier Vertreter dieser Verbindungsklasse führten B. EISTERT und F. HAUPTER⁹⁾ durch. Sie formylierten 1,2-Dimethoxy- und 1,2-Diäthoxy-äthen nach A. VILSMEIER und A. HAACH¹⁰⁾ und hydrolysierten zu Trioseredukton-2-methyl- bzw. 2-äthyläther. Über den Austausch des Broms in Brom-malondialdehyd mit Natriumäthylat, wie es I. GRARD¹¹⁾ erreicht zu haben glaubte, zu Trioseredukton-2-äthyläther zu gelangen, ist nach B. EISTERT⁹⁾ nicht möglich.

Wie unsere Untersuchungen ergaben, reagiert nur Orthoameisensäure-triäthylester mit 1,2-Dialkoxy-äthenen unter Bildung von 2-Alkoxy-malondialdehyd-tetraalkylacetalen (III).



⁷⁾ O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *Helv. chim. Acta* 39, 249 und 259 [1956].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 3065.

⁹⁾ Chem. Ber. 92, 1921 [1959].

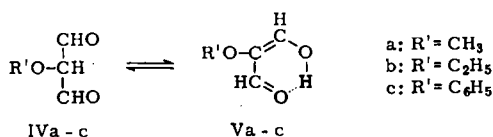
¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 121 [1927]; vgl. Chemiker-Ztg. 75, 133 [1951]; vgl. Ch. JUTZ, Chem. Ber. 91, 850 [1958].

¹¹⁾ Ann. Chimie [10] 13, 363 [1930].

Eine Erklärung dafür, daß andere Orthoester mit 1.2-Dialkoxy-äthenen nicht reagieren, dürfte aus den Arbeiten von H. MEERWEIN⁶⁾ abzuleiten sein, in denen er feststellte, daß bei den Orthoestern der Benzoe- und Kohlensäure die Carbonium- bzw. Oxoniumsalze infolge starker Resonanzstabilisierung durch die große Zahl der möglichen Grenzstrukturen sehr beständig sind. Daß auch Orthoessigsäure-triäthylester nicht mit 1.2-Dialkoxy-äthenen reagiert, ist schwerverständlich, zumal J. W. COPENHAVER⁴⁾ über die Addition des Orthoessigsäure-methylesters an Methyl-vinyläther zum 1.1.3.3-Tetramethoxy-butan unter Bortrifluorid- oder Zinn(II)-chlorid-Katalyse berichtet.

Die 2-Alkoxy-malondialdehyd-tetraalkylacetale (III) lassen sich mit 10-proz. Salzsäure zu den 2-Alkoxy-malondialdehyden (IV) verseifen. Während 2-Methoxy- (IVa) und 2-Äthoxy-malondialdehyd (IVb) aus der wäßrigen Phase ausgeäthert werden mußten, kristallisierte 2-Phenoxy-malondialdehyd (IVc) in 92-proz. Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch aus und ist im Gegensatz zu den beiden erstgenannten nicht hygroskopisch. Alle diese Trioseredukton-2-äther gaben die Eisen(III)-chlorid-Färbung⁹⁾.

Ebenso wie der Tartronaldehyd¹²⁾, liegen auch die 2-Alkoxy-Derivate des Malondialdehydes nach Ausweis ihrer IR-Spektren nicht offenkettig, sondern infolge intra-



molekularer Wasserstoffbrücken als Chelate V vor. Die IR-Spektren zeigen die typischen Absorptionscharakteristika derartiger „konjugierter Chelatringe“¹³⁾, wie sie bereits für Trioseredukton-2-äthyläther beobachtet wurden⁹⁾.

Das in Chloroform gemessene Spektrum des Trioseredukton-2-äthers Vc ist, abgesehen von den 2 Absorptionsbanden bei 1503 und 1603/cm, die vom Phenylkern verursacht werden, übereinstimmend mit denen der Verbindungen Va und b und spricht ebenfalls für eine starke, aber in Chloroform nicht quantitative Chelatisierung. Die Banden bei 3530 und 1700/cm lassen noch auf freies Hydroxyl und uncheliertes Carbonyl schließen, während die CH-Absorptionen bei 2750/cm, die hier deshalb eigentlich stärker hervortreten sollten, nur als Schulter erscheinen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNischen UNIVERSITÄT BERLIN danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Ferner gilt unser Dank der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK und den FARBEN-FABRIKEN BAYER für freundliche Überlassung von Chemikalien.

¹²⁾ B. EISTERT, Ark. Kemi 2, 129 [1950].

¹³⁾ R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF und R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 [1949]; vgl. L. J. BELLAMY, „Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution“, S. 81 und 113, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 4 gemessen. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

1. Addition von Acetaldehyd-diäthylacetal an

a) *1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, KPG-Rührer, Rückflußkühler, Calciumchlorid-Rohr, Thermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich wurden zu 35.6 g (0.300 Mol) *Acetaldehyd-diäthylacetal* und 0.7 ccm 30-proz. *Bortrifluorid-ätherat* bei 40° 49.3 g (0.300 Mol) *1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen* langsam tropfenweise hinzugegeben. Nach anschließendem 2stdg. Rühren bei 40° wurde zunächst einmal mit 25 ccm ca. 5-proz. Natriumhydroxyd-Lösung und dann dreimal mit je 50 ccm Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung mit 10 g Calciumchlorid und Destillation des Äthers bei Normaldruck verblieben 82.7 g (98%) blaßgelbes Rohprodukt. Die destillative Reinigung über eine 30 cm lange, evakuierte und verspiegelte Kolonne ergab 69.3 g (82% d. Th.) β -*Äthoxy- α -phenoxy-n-butyraldehyd-diäthylacetal* (Ia), Sdp._{0.1} 134.5°, n_D^{25} 1.4724.

$C_{16}H_{26}O_4$ (282.3) Ber. C 68.04 H 9.29 Gef. C 68.32 H 9.27

Hydrolyse von Ia: In einem 250-ccm-Kolben mit Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler und KPG-Rührer wurden 58.4 g (0.207 Mol) *Ia* mit 150 ccm einer Verseifungslösung, bestehend aus 1 l Eisessig, 77 ccm Wasser und 110 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Man goß auf Eis, ätherte aus und trocknete die äther. Lösung mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers isolierte man 47.7 g Öl mit einem n_D^{25} 1.4848. Infolge unvollständiger Verseifung wurde dann mit 80 ccm 37-proz. Salzsäure und 200 ccm Wasser während 15 Stdn. bei 40° nachhydrolysiert. Mit 300 ccm Äther wurde extrahiert, diese äther. Lösung einmal mit 30 ccm ca. 5-proz. Natriumhydroxyd-Lösung und danach dreimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und 2stdg. Stehenlassen i. Vak. verblieben 35.5 g gelbliches Öl, welchem vermutlich noch Äthanol anhaftete. n_D^{25} 1.5015. Die Feinfraktionierung wie unter a) lieferte 25.9 g (77% d. Th.) α -*Phenoxy-crotonaldehyd* (IIa) mit Sdp._{0.005} 81.5°, n_D^{25} 1.5067.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Zu einer kochenden Lösung aus 1.88 g (10 mMol) *2,4-Dinitrophenylhydrazin* und 3 ccm konz. Salzsäure in 150 ccm 95-proz. Äthanol und 30 ccm Wasser wurden 1.62 g (10 mMol) *IIa* in 5 ccm Äthanol gegeben. Von dem während des Abkühlens ausgefallenen voluminösen Niederschlag wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel nach weiterem mehrstündigem Stehenlassen im Kühlschrank ein orangefarbener Niederschlag aus. Aus Äthanol 2.81 g (89% d. Th.) orangefarbene Drusen von α -*Phenoxy-crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 198°.

$C_{16}H_{14}N_4O_5$ (342.3) Ber. C 56.12 H 4.12 N 16.37 Gef. C 56.39 H 4.32 N 16.83

b) *1,2-Diäthoxy-äthen*: Wie unter a) angegeben, wurden 11.8 g (0.100 Mol) *Acetaldehyd-diäthylacetal* und 0.5 ccm 30-proz. *Bortrifluorid-ätherat* bei 40° mit 12.2 g (0.105 Mol) *1,2-Diäthoxy-äthen* umgesetzt. Es wurden 20.7 g (88% d. Th.) α,β -*Diäthoxy-n-butyraldehyd-diäthylacetal* (Ib) erhalten. Sdp.₁₂ 100°, n_D^{25} 1.4118.

$C_{12}H_{26}O_4$ (234.3) Ber. C 61.51 H 11.19 Gef. C 61.68 H 11.41

2. Addition von Orthoameisensäure-triäthylester an

a) *1,2-Dimethoxy-äthen*: In einem vor Feuchtigkeit geschützten 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden unter Rühren bei 40° zu 37.1 g (0.120 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 1.5 ccm ca. 30-proz. *Bortrifluorid-ätherat* während 2 Stdn. 22.1 g (0.250 Mol) *1,2-Dimethoxy-äthen* getropft. Nach weiterem Rühren bei gleicher Temperatur (2 Stdn.), ließ man abkühlen, fügte 100 ccm Äther hinzu, wusch mit

50 ccm ca. 5-proz. Natriumhydroxyd-Lösung, dann dreimal mit je 50 ccm Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Es wurden 45.5 g (80% d. Th.) 2-Methoxy-malondialdehyd-monomethyl-triäthylacetal (IIIa) erhalten, Sdp.₁₃ 120°, n_D^{25} 1.4137.

C₁₁H₂₄O₅ (236.3) Ber. C 55.91 H 10.23 Gef. C 55.81 H 10.22

2-Methoxy-malondialdehyd (IVa): 17.5 g (74 mMol) IIIa wurden mit 35 ccm konz. Salzsäure und 80 ccm Wasser versetzt und 2.5 Stdn. bei 40° gerührt. Die entstandene homogene Lösung wurde mit je 30 ccm Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde getrocknet und konzentriert, wonach 5.80 g (77% d. Th.) fast farbloses Öl verblieben, die im Kühlschrank kristallisierten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz IVa bei 72° (Lit.⁹⁾: Schmp. 72°).

Eisenchlorid-Reaktion: Eine methanol. Probe von IVa wurde beim Versetzen mit einigen Tropfen methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung blau-violett und nach weiterer Zugabe von Natriumacetat-Lösung über grüne Farbstufen schließlich rot.

Kupfer(II)-Chelat: Zu 0.1 g IVa in wenig Wasser gab man etwa 0.1 g Kupfer(II)-acetat und erwärmte. Die Lösung färbte sich grün, und nach dem Abkühlen fielen beim Anreiben Kristalle aus. Beim Kochen dieser Suspension verschwand die grüne Farbe, es fiel rotes Kupfer(I)-oxyd aus. Zers.-P. des Chelates ca. 200°.

b) 1,2-Diäthoxy-äthen: Wie unter 2a) angegeben, wurden 44.5 g (0.300 Mol) Orthoameisensäure-triäthylester, 1.5 ccm ca. 30-proz. Bortrifluorid-ätherat und 34.8 g (0.300 Mol) 1,2-Diäthoxy-äthen zur Reaktion gebracht. Bei der fraktionierten Destillation wurden 61.4 g (78% d. Th.) 2-Äthoxy-malondialdehyd-tetraäthylacetal (IIIb) erhalten, Sdp._{0.01} 65°, n_D^{25} 1.4133.

C₁₃H₂₈O₅ (246.4) Ber. C 59.06 H 10.67 Gef. C 59.13 H 10.66

2-Äthoxy-malondialdehyd (IVb): 34 g (0.128 Mol) IIIb wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Wasser hydrolysiert (6 Stdn. bei 40°). Nach der Aufarbeitung wie bei IVa wurden 11.3 g (76% d. Th.) IVb erhalten, Sdp.₁₂ 105°, n_D^{25} 1.5060 (Lit.⁹⁾: Sdp.₁₃ 104°, Schmp. 5°).

Die Eisenchlorid-Reaktion war analog der von IVa. Das analog hergestellte Kupfer(II)-Chelat bildete ebenfalls grüne Kristalle.

c) 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen: Wie unter 2a) angegeben, wurden 44.5 g (0.300 Mol) Orthoameisensäure-triäthylester, 2.1 ccm ca. 30-proz. Bortrifluorid-ätherat und 49.3 g (0.300 Mol) 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen umgesetzt. Es wurden 76.7 g (82% d. Th.) reines 2-Phenoxy-malondialdehyd-tetraäthylacetal (IIIc) erhalten, Sdp._{0.1} 119°, n_D^{25} 1.4700.

C₁₇H₂₈O₅ (312.4) Ber. C 65.36 H 9.03 Gef. C 65.40 H 9.19

2-Phenoxy-malondialdehyd (IVc): 55.1 g (0.176 Mol) IIIc wurden, wie bei IVa angegeben, hydrolysiert. IVc kristallisierte beim Abkühlen aus. Es wurden 25.6 g (92% d. Th.) erhalten, Schmp. 137° (Benzol).

C₉H₈O₃ (165.2) Ber. C 65.49 H 4.88 Gef. C 65.92 H 4.98

Die Eisenchlorid-Reaktion und die Kupfer(II)-Chelat-Bildung waren analog wie bei IVa und IVb.