

Alexander Schönberg und Klaus Praefcke

Umsetzungen von aliphatischen Diazoverbindungen mit Acetalen, Orthocarbonsäureestern und ihren Schwefelanaloga unter Lewis-Säuren-Katalyse, II<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Diazoessigsäure-äthylester mit Acetalen und Orthocarbonsäure-trialkylestern

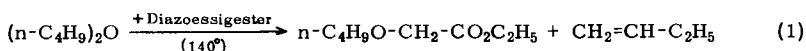
Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 19. Juni 1965)

■

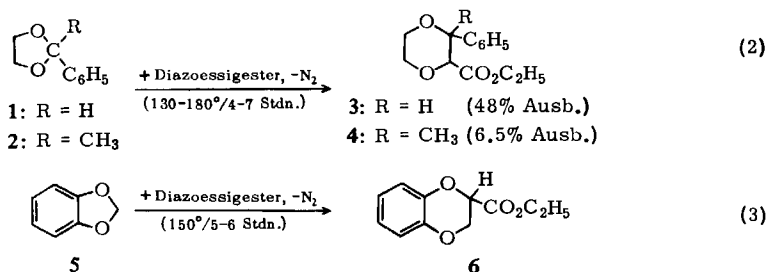
Acetale und Orthocarbonsäure-trialkylester reagieren mit Diazoessigsäure-äthylester<sup>1a)</sup> in Gegenwart katalytischer Mengen BF<sub>3</sub>-Ätherat bei Raumtemperatur gemäß Schema (5). Diese Reaktion ergibt eine experimentell einfache Methode zur Überführung von Acetalen und Orthoestern unter Kettenverlängerung in Carbonsäureester. — Offenkettige und cyclische Acetale, die nicht nach (5) umgesetzt werden konnten, sind in den „Sonderbesprechungen“ zusammengefaßt; 1.3-Dioxolan liefert bei der Behandlung mit katalytischen Mengen BF<sub>3</sub> und wenig Diazoessigester ein festes, farbloses Polymerisat.

■

In der Literatur<sup>2)</sup> sind einige nicht durch Licht induzierte Umsetzungen von Diazoessigester mit Äthern bekannt. So reagieren Dialkyläther und Alkyl-aryläther mit Diazoessigester unter Spaltung der O-Alkylbindung und Bildung von Alkoxy- bzw. Aryloxy-essigestern, z. B.:



An Acetalen wurden unseres Wissens nur cyclische Vertreter wie 1<sup>2,3)</sup>, 2<sup>2b,3)</sup> und 5<sup>2b,4)</sup> eingesetzt. Diese Reaktionen werden wie folgt formuliert:



(Keine Ausbeuteangabe)

<sup>1)</sup> Als I. Mittel. gilt: A. Schönberg und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2043.

<sup>1a)</sup> Fortan als Diazoessigester bezeichnet.

<sup>2)</sup> Übersichten bei: <sup>2a)</sup> J. Hine: Divalent Carbon, S. 136, The Ronald Press Company, New York 1964 und <sup>2b)</sup> W. Kirmse, Carbene Chemistry, S. 107, Academic Press, New York und London 1964.

<sup>3)</sup> C. D. Gutsche und M. Hillman, J. Amer. chem. Soc. 76, 2236 (1954).

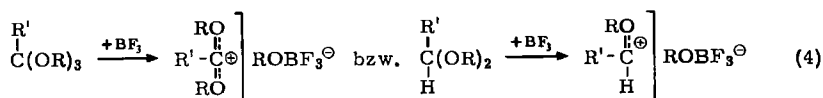
<sup>4)</sup> A. W. Johnson, A. Langemann und J. Murray, J. chem. Soc. [London] 1953, 2136.

Orthoester sind anscheinend bisher nicht untersucht worden.

Alle vorstehend genannten Umsetzungen wurden bei Temperaturen um 150°, im thermischen Zersetzungsbereich des Diazoessigesters, ohne Verwendung von Katalysatoren durchgeführt.

### Experimentelle Bedingungen der Titelreaktion

Wie bereits in einer vorläufigen Veröffentlichung<sup>1)</sup> mitgeteilt, haben wir gefunden, daß Diazoessigester mit Acetalen und Orthocarbonsäure-trialkylestern heftig reagiert, wenn katalytische Mengen einer Lewis-Säure zugegen sind. Als bester Katalysator hat sich Bortrifluorid-ätherat bewährt. Wir machen für die Wirkung des Bortrifluorides die Bildung von Oxoniumsalzen<sup>5)</sup> aus den Komplexverbindungen der Acetale und Orthoester mit BF<sub>3</sub> verantwortlich.



Schema (4) ähnelt demjenigen, das zur Erklärung der Verätherung von Alkoholen mit Diazomethan bei Gegenwart von Lewis-Säuren vorgeschlagen worden ist<sup>6,7)</sup>.

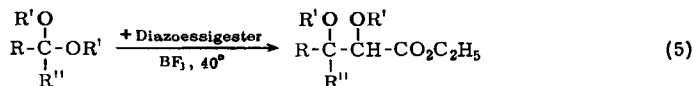
Diazoessigester allein reagiert zwar auch mit BF<sub>3</sub>-Ätherat unter Stickstoffentwicklung, jedoch wird der Katalysator schnell verbraucht und die Reaktion sistiert<sup>8)</sup>. Es empfiehlt sich daher, bei der Durchführung der Titelreaktion wie folgt zu verfahren: man läßt den Diazoessigester in das mit dem Katalysator versetzte Acetal bzw. in den mit dem Katalysator versetzten Orthoester eintropfen. Es tritt lebhaft Wärme- und Stickstoffentwicklung ein bis zur Beendigung des Zutropfens äquimolarer Mengen Diazoessigester; überschüssiger Diazoessigester wird unverändert zurückerhalten.

Der Diazoessigester kann bei diesen Versuchen unverdünnt oder verdünnt Verwendung finden. Als Verdünnungsmittel können absol. Diäthyläther oder die eingesetzten Acetale bzw. Orthoester dienen. Es empfiehlt sich, Acetale bzw. Orthoester im Überschuß zu verwenden.

Wie Reihenversuche speziell mit Orthoameisensäure-triäthylester (7) gezeigt haben, liegt die günstigste Reaktionstemperatur für alle diese Umsetzungen bei ca. 40° (Innentemperatur, vgl. Versuchsteil S. 200). Sie wurde zumeist durch die Zutropfgeschwindigkeit des Diazoessigesters einreguliert. Wenn die Reaktionswärme nicht ausreichte, wurde im Thermostaten gearbeitet.

Das Reaktionsprinzip wird durch folgendes Schema verdeutlicht:

- 5) Vgl. *H. Meerwein*, *Angew. Chem.* **67**, 374 (1955).
- 6) *H. Meerwein* und *G. Hinz*, *Liebigs Ann. Chem.* **484**, 1 (1930).
- 7) *E. Müller* und *W. Rundel*, *Angew. Chem.* **70**, 105 (1958), und *E. Müller*, *M. Bauer* und *W. Rundel*, *Z. Naturforsch.* **14b**, 209 (1959).
- 8) Möglicherweise entstehen Bortrifluorid-Komplexe mit Diazoessigester, wie sie für einige Diazoketone z. B. Diazoacetophenon bekannt sind. Vgl.: *H. E. Sheffer* und *J. A. Moore*, *J. org. Chemistry* **28**, 131 (1963), sowie *W. Ried* und *W. Bodenstedt*, *Tetrahedron Letters* [London] **1962**, 247.



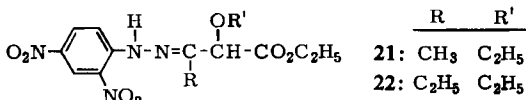
	R	R'	R''	
7	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	14
8	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	15
9	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16
10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	17
11	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	18
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	19
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	20

Reaktion (5) stellt eine experimentell einfache Überführung von Acetalen und Orthoestern unter Kettenverlängerung in Carbonsäureester dar, die formal oder tatsächlich in einer Einschiebung des dem Diazoessigsäure-äthylester entsprechenden Carbens ( $|\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) zwischen eine Alkoxy-Gruppe und das mit ihr verbundene Kohlenstoffatom besteht.

### Konstitutionsbeweise

Die Konstitution der Reaktionsprodukte **14** bis **20** aus **7** bis **13** stützen sich

- auf befriedigende Analysen- und Mol.-Gewichtswerte,
- z. T. auf die Bildung charakteristischer Umsetzungsprodukte wie **21** und **22** durch Einwirkung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in saurem Medium auf **16** bzw. **17**,



- im Falle **14** auf den Vergleich mit der unabhängig synthetisierten Substanz<sup>9)</sup>,
- auf Folgereaktionen (s. unten) und
- auf IR- und NMR-Daten. Die NMR-Spektren, abgesehen von denen für **16**<sup>11)</sup> und **17**<sup>11)</sup>, sollen später zusammenfassend publiziert werden, gemeinsam mit denjenigen ähnlicher und S-analoger Verbindungen (vgl. I. c.<sup>1)</sup>).

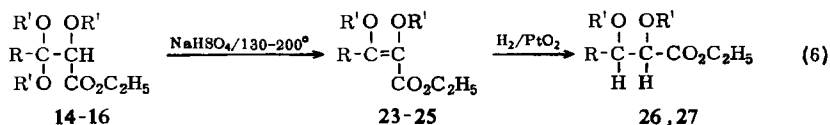
Die Folgereaktionen von **14** bis **16** bestanden in der Abspaltung von Alkoholen (vgl. Schema 6), die zur Bildung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **23** bis **25** führten. Im Falle **23** und **24** wurden durch Hydrierung zusätzlich die Substanzen **26** und **27** erhalten.

<sup>9)</sup> Unabhängig dargestellt durch folgende  $\text{BF}_3$ -katalysierte Reaktion (vgl. I. c.<sup>1)</sup>, dort Literatur):  $\text{HC}(\text{OR})_3 + \text{RO}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{OR} \rightarrow (\text{RO})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OR})-\text{CO}_2\text{R} (\mathbf{14}) + \text{RCl}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ).

Das Hydrolyseprodukt aus **14** ( $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -hydroxy-acrylsäure-äthylester) war identisch mit dem bekannten<sup>10)</sup>, durch Kondensation von  $\text{HCO}_2\text{R}$  mit  $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$  erhaltenen Produkt ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ).

<sup>10)</sup> T. B. Johnson und E. V. McCollum, Amer. chem. J. **36**, 153 (1906) bzw. J. biol. Chemistry **1**, 437 (1906), C. **1906** 11, 890.

<sup>11)</sup> Das NMR-Spektrum von **16** zeigt ein Singulett bei  $\delta$  3.87 ppm<sup>21)</sup> für das  $\alpha$ -ständige tertiäre Proton. Ebenso enthält das NMR-Spektrum der Verbindung **17** ein Singulett bei  $\delta$  3.93 ppm<sup>21)</sup>, das wir ebenfalls dem dort  $\alpha$ -ständigen Proton zuordnen. Das Auftreten dieser Singulets ist nur mit der Formulierung **16** bzw. **17** erklärbar und berechtigt somit zur Übertragung des Schemas (4) auf unsere Fälle.



	R	R'		
<b>14</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>23</b>	<b>26</b>
<b>15</b>	H	CH <sub>3</sub>	<b>24</b>	<b>27</b>
<b>16</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>25</b>	

Die Konstitutionen dieser  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **23** bis **25** und der daraus erhaltenen gesättigten Ester **26** und **27** basieren wiederum auf richtigen Analysen- und Mol.-Gewichtswerten sowie auf IR- und NMR-Spektren<sup>12)</sup>.

### Sonderbesprechungen

#### a) Orthobenzoesäure-triäthylester und Orthokohlensäure-tetraäthylester

Bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Orthobenzoesäure-triäthylester bzw. Orthokohlensäure-tetraäthylester, denen jeweils katalytische Mengen Bortrifluorid-ätherat zugesetzt waren, wurde die Bildung von Benzoesäure-äthylester (quantitativ) bzw. von Kohlensäure-äthylester beobachtet. Produkte, die gemäß Schema (5) entstehen sollten, wurden nicht gefunden.

#### b) Acetaldehyd-diäthylacetal (11) und Aceton-diäthylacetal

**11** lieferte zwar das gemäß Schema (5) zu erwartende Produkt **18**, aber es konnte nicht in vollkommen reiner Form erhalten werden<sup>13)</sup>. Weiterhin wurde Äthoxyessigsäure-äthylester isoliert. Dieser Ester stammt aus der Umsetzung von Äthylalkohol (aus der Komplexverbindung von **11** mit BF<sub>3</sub> entstanden<sup>14)</sup>) mit Diazoessigester.

Aceton-diäthylacetal lieferte neben viel Harz ein Umsetzungsprodukt, aus dem nur Äthoxyessigsäure-äthylester als reines Produkt isoliert werden konnte<sup>14)</sup>.

#### c) Cyclische Acetale

Das cyclische Acetal 1.2-Methylenedioxy-benzol (**5**) und verschiedene 1.3-Dioxolane, wie z. B. 2.2-Dimethyl-, 2.2-Pentamethylen- und 2-Phenyl-1.3-dioxolan (**1**), ergaben unter den genannten Reaktionsbedingungen<sup>14a)</sup> mit Diazoessigester keine definierten Umsetzungsprodukte. Vielmehr trat lebhaftere Zersetzung des Diazoessigesters unter starker Harzbildung ein, und die eingesetzten cyclischen Acetale konnten in hohen Ausbeuten praktisch unverändert zurückerhalten werden<sup>15)</sup>. Eine Ausnahme bildet hier le-

<sup>12)</sup> Diese NMR-Spektren sollen später gemeinsam mit denen der anderen Verbindungen dieser Arbeit publiziert werden.

<sup>13)</sup> Vermutlich ist **18** mit dem Anlagerungsprodukt aus **11** an Vinyl-äthyläther<sup>14)</sup> — 1.1.3-Triäthoxy-butan —, das etwa im gleichen Bereich siedet, verunreinigt. Vgl.: R. Paul und S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France **18**, 844 (1951).

<sup>14)</sup> Nach H. Meerwein (l. c.<sup>5)</sup>, dort S. 367) wird die Bildung von Oxoniumsalzen aus aliphatischen Acetalen und Ketalen mittels BF<sub>3</sub> durch eine Nebenreaktion eingeschränkt, die unter Abspaltung von Alkoholen zu Vinyl-alkyläthern bzw. deren Kondensations- oder Polymerisationsprodukten führt.

<sup>14a)</sup> Vgl. „Experimentelle Bedingungen der Titelreaktion“.

<sup>15)</sup> Auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **1** und **5** auf Diazoessigester unter unseren milden Arbeitsbedingungen und den Versuchen bei hohen Temperaturen sei hingewiesen. Vgl. Schema (2) und (3).

diglich das unsubstituierte 1.3-Dioxolan, das bereits bei Raumtemperatur mit katalytischen Mengen  $\text{BF}_3$ -Ätherat allein heftig unter starker Wärmeentwicklung reagierte<sup>16)</sup>; seine Viskosität nahm dabei zu. Versetzte man nun dieses so erhaltene viskose Öl mit wenig Diazoessigester (z. B. 1/7 der äquimolaren Menge, bez. auf 1.3-Dioxolan), so erstarrte das Gemisch in stark exothermer Reaktion zu einem festen, farblosen Polymerisat von stearinartiger Konsistenz.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft* (Berlin) danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. *U. Faass* danken wir für die Analysen.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren der flüssigen Substanzen wurden als Filme, die der festen Körper in Chloroform mit dem Beckman IR 4 oder IR 9 und die NMR-Spektren im Varian A 60 in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 32° gemessen. Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. *U. Faass*; die Mol.-Gewichtsbestimmungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, kryoskopisch in Benzol nach einem von *Faass* und *Schrader*<sup>17)</sup> modifizierten Verfahren vorgenommen.

„Apparatur“ bedeutet im folgenden: ein geeignet dimensionierter Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, KPG-Rührer,  $\text{CaCl}_2$ -Rohr, gegebenenfalls Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter. Die Temperaturregelung erfolgte mit Hilfe eines Thermostaten. Unter „üblicher Aufarbeitung“ wird die Verdünnung des Reaktionsgemisches mit absol. Diäthyläther, ca. 2- bis 3stdg. Rühren mit wasserfreiem Natriumcarbonat, Filtration, Eindampfen i. Vak. und anschließende Destillation über eine ca. 40 cm lange Vigreux-Kolonnen mit verspiegeltem, hochevakuiertem Mantel und Normag-Kolonnenkopf verstanden. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die verwendeten Präparate waren entweder handelsüblich (Diazoessigsäure-äthylester und alle Orthocarbonsäure-trialkylester) oder wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Als Katalysator wurde  $\text{BF}_3$ -Ätherat<sup>18)</sup> verwendet.

### 1. $\alpha,\beta$ -Triäthoxy-propionsäure-äthylester (14)

a) In der genannten Apparatur wurden bei +40° während 150 Min. 17.13 g (0.15 Mol) *Diazoessigester*, mit 22.30 g *Orthoameisensäure-triäthylester* (7) verdünnt, zu 22.30 g (0.15 Mol) 7 und 1 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat getropft. Unter Stickstoffentwicklung färbte sich das Gemisch rotorange. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierte man 25.80 g (58%) 7, 2.00 g braunen Rückstand und 23.80 g (78%, bez. auf 85-proz. *Diazoessigester*-Umsatz) 14. Sdp.<sub>11</sub> 113°;  $n_D^{25}$  1.4153 (Lit.<sup>19)</sup>: Sdp.<sub>11</sub> 112.8°;  $n_D^{25}$  1.4151). IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1750/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_5$  (234.3) Ber. C 56.39 H 9.46 Gef. C 56.13 H 9.32 Mol.-Gew. 217

b) Weitere Versuche, jedoch mit äquimolaren Mengen *Diazoessigester* und 7 sowie nur 0.5 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat lieferten bei Reaktionstemperaturen von -19°, +13°, +40° und +45° entsprechend 11.60 g (62%), 20.00 g (83%), 21.70 g (75%) und 23.00 g (76%) 14. Diese Aus-

<sup>16)</sup> Vgl. *M. Okada*, J. chem. Soc. Japan, ind. chem. Sect. [Kōgyō Kagaku Zasshi] **65**, 691 (1962), C. A. **57**, 15345 f (1962).

<sup>17)</sup> *U. Faass* und *B. Schrader*, Mikrochim. Acta [Wien] **1962**, 436.

<sup>18)</sup> „Bortrifluorid-Diäthyläther-Komplex zur Synthese“ der Firma E. Merck, Darmstadt;  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BF}_3\text{O}$  (141.9), ca. 48-proz.

<sup>19)</sup> *H. Baganz* und *K. Praefcke*, Chem. Ber. **96**, 2666 (1963).

beuten entsprechen Diazoessigester-Umsätzen von 52, 66, 80 und 84%, wenn angenommen wird, daß die braunen Rückstände  $(C_4H_6O_2)_n$  sind (Diazoessigester minus  $N_2$ ). Die physikalischen Daten der Produkte **14** entsprachen den unter a) gefundenen Werten.

2. *α,β,β-Triäthoxy-propionsäure-amid*: 29.06 g (124 mMol) **14** wurden 6 Tage mit 140 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* bei Raumtemp. bis zur völligen Homogenisierung gerührt. Nach Absaugen des überschüss. Ammoniaks trocknete man das Kristallisat i. Vak.; Ausb. quantitativ. Schmp. 61.5° (aus Benzol/Benzin [60–70°], 1:2). IR:  $NH_2$  3535, 3485, 3415, 3340, 3310/cm; Amid I 1706; Amid II 1595/cm.

$C_9H_{19}NO_4$  (205.3) Ber. C 52.66 H 9.33 N 6.82  
Gef. C 53.03 H 9.18 N 6.99 Mol.-Gew. 210 (nach *Rast*)

3. *α,β-Diäthoxy-acrylsäure-äthylester* (**23**): In einer Destillierapparatur mit Siedekapillare für Stickstoff und Vigreux-Kolonnen wurden 66.90 g (285 mMol) **14** mit 0.50 g  $NaHSO_4 \cdot H_2O$  bei Normaldruck während 80 Min. bis auf 225° erhitzt. Der bei dieser Abspaltung erwartete *Äthylalkohol* wurde in quantitat. Ausb. isoliert. Die sich nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes anschließende Destillation erbrachte 47.20 g (88%) **23**. Sdp.<sub>11</sub> 114.5°;  $n_D^{25}$  1.4512 (Lit.<sup>19</sup>): Sdp.<sub>11</sub> 114.7°;  $n_D^{25}$  1.4513). IR:  $-CO_2R$  1721;  $>C=C<$  1660;  $=CH-OR'$  1218/cm.

$C_9H_{16}O_4$  (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 57.54 H 8.53 Mol.-Gew. 187

4. *α,β-Diäthoxy-propionsäure-äthylester* (**26**): 28.23 g (0.15 Mol) **23** wurden in Gegenwart von 0.40 g  $PtO_2$  unter Schütteln hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und anschließender Fraktionierung betrug die Ausb. 26.50 g (93%). Sdp.<sub>11.5</sub> 95°;  $n_D^{25}$  1.4139 (Lit.<sup>19</sup>): Sdp.<sub>12.5</sub> 94.5°;  $n_D^{25}$  1.4131. Lit.<sup>20</sup>): Sdp.<sub>15</sub> 91°;  $n_D^{25}$  1.4154). IR:  $-CO_2R$  1753/cm.

$C_9H_{18}O_4$  (190.2) Ber. C 56.82 H 9.54 Gef. C 57.05 H 9.47 Mol.-Gew. 192

5. *α,β,β-Trimethoxy-propionsäure-äthylester* (**15**): In der Apparatur wurden zu 42.5 g (0.40 Mol) **8** und 1 ccm  $BF_3$ -Ätherat derart 34.20 g (0.30 Mol) *Diazoessigester* (verdünnt mit 10 g **8**) zugetropft, daß sich die Reaktionstemperatur auf 35–40° hielt. Reaktions-Endfarbe: 10torange. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 36.60 g (95% unter Berücksichtigung des 67-proz. Umsatzes) **15** und 8.60 g braunen, polymeren Rückstand. Sdp.<sub>12</sub> 100°;  $n_D^{25}$  1.4154. IR:  $-CO_2R$  1750/cm.

$C_8H_{16}O_5$  (192.2) Ber. C 49.99 H 8.39 Gef. C 50.01 H 8.41 Mol.-Gew. 205

6. *α,β,β-Trimethoxy-propionsäure-amid*: 9.61 g (50 mMol) **15** wurden mit 67 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt; die Lösung war bereits nach 2 Stdn. klar. Absaugen des überschüss. Ammoniaks und Trocknen des Kristallisates i. Vak. erbrachte quantitat. Ausbeute. Schmp. 100.5° (aus Äther/Benzol 1:3). IR:  $NH_2$  3527, 3490, 3410, 3350, 3230/cm; Amid I 1700; Amid II 1580/cm.

$C_6H_{13}NO_4$  (163.2) Ber. C 44.16 H 8.03 N 8.58  
Gef. C 44.55 H 8.25 N 8.61 Mol.-Gew. 160 (kryoskop. in Eisessig)

7. *α,β-Dimethoxy-acrylsäure-äthylester* (**24**): Wie bei Versuch 3. beschrieben, wurde aus 48.30 g (251 mMol) **15** mit 0.5 g  $NaHSO_4 \cdot H_2O$  während 1.5 Stdn. durch langsames Erhitzen bis maximal 180° bei Normaldruck Methanol eliminiert. Die Abspaltung setzte bei 100° ein und erreichte ihren Höhepunkt bei 120°. Es wurden 8.00 g (99%) *Methanol* und 35.70 g (89%) **24** erhalten. Sdp.<sub>11</sub> 103°;  $n_D^{25}$  1.4569. IR:  $-CO_2R$  1722;  $>C=C<$  1660;  $=CH-OR'$  1210/cm.

$C_7H_{12}O_4$  (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.43 H 7.64 Mol.-Gew. 154

<sup>20</sup>) T. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France 1957, 655, C. A. 51, 12825 e (1957).

8.  $\alpha,\beta$ -Dimethoxy-propionsäure-äthylester (27): 12.62 g (78.7 mMol) 24 wurden mit 0.30 g  $\text{PtO}_2$  versetzt und unter Schütteln hydriert. Ausb. 12.64 g (99%) 27, die durch fraktionierte Destillation gereinigt wurden.  $\text{Sdp.}_{11.5}$  84°;  $n_D^{25}$  1.4138. IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1758/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$  (162.2) Ber. C 51.84 H 8.70 Gef. C 51.51 H 8.71 Mol.-Gew. 160

9.  $\alpha,\beta,\beta$ -Triäthoxy-buttersäure-äthylester (16): In der genannten Apparatur wurden während 3 Stdn. bei 55–60° Badtemp. 34.26 g (0.30 Mol) Diazoessigester, in 16.20 g (0.10 Mol) 9 gelöst, zu 56.78 g (0.35 Mol) 9 und 2 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat getropft. Reaktions-Endfarbe: rotbraun. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 12.80 g (53%) 9 zurück; weiter wurden neben 9.00 g braunem, polymerem Rückstand 37.20 g (77%, unter Berücksichtigung des 65-proz. Diazoessigester-Umsatzes) 16 isoliert.  $\text{Sdp.}_{11}$  112°;  $n_D^{25}$  1.4210. IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1755/cm.

NMR<sup>21)</sup>:  $\beta$ - $\text{CH}_3$  s 1.30 (3);  $\alpha$ -tert.-H s 3.87 (1); Ester- $\text{CH}_2$  q 4.14 (2); Ester- $\text{CH}_3$  t 1.27 (3);  $\alpha,\beta,\beta$ -Äther- $\text{CH}_2$  m 3.46 (6);  $\alpha,\beta,\beta$ -Äther- $\text{CH}_3$  3 t 1.09, 1.16, 1.21 (9).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (248.3) Ber. C 58.04 H 9.74 Gef. C 58.27 H 9.76 Mol.-Gew. 244

10.  $\alpha$ -Äthoxy-acetessigsäure-äthylester-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (21): 3.30 g (13.30 mMol) 16 wurden mit 50 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure versetzt und 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dieses Gemisch wurde in eine siedende Lösung aus 2.90 g (14.60 mMol) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, 230 ccm Äthylalkohol und 1 ccm konz. Salzsäure gegossen und 10 Min. gekocht. Von dem bereits während des Kochens ausgefallenen orangefarbenen Niederschlag filtrierte man heiß ab. Aus dem Filtrat fielen bei Raumtemp. und weiter im Kühlschrank 3.50 g (74%) gelbe, seidige Nadeln aus. Schmp. 120–121° (aus Äthylalkohol). IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1755;  $\text{>C=N-}$  1625;  $-\text{NO}_2$  1520;  $-\text{NH-}$  3335/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$  (354.3) Ber. C 47.50 H 5.13 N 15.83 2  $\text{OC}_2\text{H}_5$  25.44

Gef. C 47.10 H 5.28 N 15.93  $\text{OC}_2\text{H}_5$  25.44 Mol.-Gew. 348

11.  $\alpha,\beta$ -Diäthoxy-crotonsäure-äthylester (25): Durch Äthylalkoholabspaltung aus 24.10 g (97 mMol) 16 mit 0.5 g  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  während 90 Min., wie im Versuch 3. beschrieben. Neben 4.48 g (quantitat. Ausb.) Äthylalkohol wurden 17.30 g (88%) 25 isoliert.  $\text{Sdp.}_{11.5}$  107°;  $n_D^{25}$  1.4472. IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1713;  $\text{>C=C<}$  1627;  $=\text{CH-OR'}$  1229/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (202.2) Ber. C 59.38 H 8.97 Gef. C 59.10 H 9.07 Mol.-Gew. 193

12.  $\alpha,\beta,\beta$ -Triäthoxy-valeriansäure-äthylester (17): In der genannten Apparatur wurden bei 50° Badtemp. zu 61.70 g (0.35 Mol) 10 und 1 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat während 2 Stdn. 34.30 g (0.30 Mol) Diazoessigester in 15 ccm absol. Äther getropft. Reaktions-Endfarbe: orange. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 27.40 g (44%) 10 zurück, 7.00 g rotbraunen, polymeren Rückstand und 36.20 g (63%, unter Berücksichtigung des 73-proz. Diazoessigester-Umsatzes) 17.  $\text{Sdp.}_{11}$  115.8°;  $n_D^{25}$  1.4256. IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1755/cm.

NMR<sup>21)</sup>:  $\beta$ - $\text{CH}_2$  q 1.62 (2);  $\alpha$ -tert.-H s 3.93 (1); Ester- $\text{CH}_2$  q 4.17 (2);  $\alpha,\beta,\beta$ -Äther- $\text{CH}_2$  m 3.50 (6); 5  $\text{CH}_3$ -Gruppen m von 0.75 bis 1.39 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5$  (262.3) Ber. C 59.51 H 9.99 Gef. C 59.95 H 9.63 Mol.-Gew. 257

13.  $\alpha$ -Äthoxy-propionyllessigsäure-äthylester-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (22): 3.30 g (12.50 mMol) 17 wurden mit 50 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dieses Gemisch wurde nun in eine siedende Lösung aus 2.70 g (13.60 mMol) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, 220 ccm Äthylalkohol und 1 ccm konz. Salzsäure gegossen und 10 Min. gekocht. Noch heiß filtrierte man von einem roten, flockigen und sehr klebrigen Niederschlag

<sup>21)</sup> Die  $\delta$ -Werte sind bezogen auf TMS als inneren Standard, in Klammern sind die Zahlen der Protonen angegeben. Die Kopplungskonstanten betragen stets 7 Hz. m = Multiplett, q = Quartett, s = Singulett und t = Triplett.

(50 mg) ab. Nach mehrtägigem Aufbewahren des Filtrates im Kühlschrank bildeten sich gelbe Kristalle: 2.30 g (50%) *Hydrazon 22*. Schmp. 94–95° (aus Äthylalkohol). IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1755;  $\text{>C=N-}$  1625;  $-\text{NO}_2$  1525;  $-\text{NH-}$  3270/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$  (368.3) Ber. C 48.91 H 5.47 N 15.21

Gef. C 49.07 H 5.50 N 15.68 Mol.-Gew. 343

14.  $\alpha,\beta$ -*Diäthoxy-buttersäure-äthylester (18)*: In der genannten Apparatur wurden bei 55° Badtemp. zu 41.40 g (0.35 Mol) *Acetaldehyd-diäthylacetal (11)* und 2 ccm  $\text{BF}_3$ -*Ätherat* 34.30 g (0.30 Mol) *Diazoessigester*, gelöst in 12 g **11**, tropfenweise zugegeben. Reaktions-Endfarbe: rotbraun. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 13.00 g braunen, polymeren Rückstand, 17.20 g (43%) *Äthoxyessigsäure-äthylester* und 8.20 g (13%) **18** als Isomeren-gemisch. Sdp.<sub>11</sub> 86°;  $n_D^{25}$  1.4140 (Lit.<sup>22</sup>); Sdp.<sub>11</sub> 91.5°;  $n_D^{25}$  1.4139). IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1752/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (204.3) Ber. C 58.79 H 9.86 Gef. C 59.08 H 10.12 Mol.-Gew. 184

*Äthoxyessigsäure-äthylester*: Sdp.<sub>11</sub> 55°;  $n_D^{25}$  1.4019 (Lit.<sup>23</sup>); Sdp.<sub>30</sub> 70–72°;  $n_D^{25}$  1.4012).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  (132.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.88 H 9.22 Mol.-Gew. 135

*Äthoxyacetamid*: Schmp. 81° (sublimiert) (Lit.<sup>24</sup>): Schmp. 82.5°).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$  (103.1) Ber. C 46.59 H 8.80 N 13.58

Gef. C 46.74 H 8.88 N 13.50 Mol.-Gew. 109

15.  $\alpha,\beta$ -*Diäthoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (19)*: In der genannten Apparatur wurden zu 54.10 g (0.30 Mol) **12** und 1 ccm  $\text{BF}_3$ -*Ätherat* während 165 Min. 45.60 g (0.40 Mol) *Diazoessigester*, verdünnt mit 20 ccm absol. Diäthyläther, so zugetropft, daß sich die Reaktionstemp. von selbst auf etwa 55° hielt. Gegen Ende des Zutropfens klang die exotherme Reaktion erwartungsgemäß wegen des Überschusses an *Diazoessigester* ab. Reaktions-Endfarbe: gelb. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 8.20 g *Diazoessigester* zurück, 10.40 g rotbraunen, zähes Polymerisat als Rückstand und 63.20 g (79%) **19** als Isomeren-gemisch. Sdp.<sub>11</sub> 157°;  $n_D^{25}$  1.4845. IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1740/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (266.3) Ber. C 67.64 H 8.33 Gef. C 67.70 H 8.29 Mol.-Gew. 274

16.  $\alpha,\beta$ -*Dimethoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (20)*: Zu 53.30 g (0.35 Mol) **13**, versetzt mit 1 ccm  $\text{BF}_3$ -*Ätherat*, ließ man 34.30 g (0.30 Mol) *Diazoessigester* unverdünnt zu-tropfen. Die übliche Aufarbeitung erbrachte neben 9.90 g **13** und 8.80 g rotbraunem Rückstand 54.4 g (76%) **20** als Isomeren-gemisch. Sdp.<sub>12</sub> 150.6°;  $n_D^{25}$  1.4903. IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1745/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.83 H 7.54 Mol.-Gew. 205

#### 17. Umsetzung von 1.3-Dioxolan mit *Diazoessigester*

a) In der genannten Apparatur wurden 18.50 g (0.25 Mol) *1.3-Dioxolan* bei Raumtemp. mit 2 ccm  $\text{BF}_3$ -*Ätherat* versetzt. Es setzte eine sehr heftige Reaktion unter Stickstoff- und großer Wärmeentwicklung ein. Dieses Gemisch wurde sehr viskos und gelb. Nach Zusatz von wenig *Diazoessigester* trat eine Umwandlung zu einem farblosen, festen Produkt ein (20.50 g), das in Benzol und Essigester gut löslich war. Schmp. 53–56°.

b) Gab man zur gleichen Menge *1.3-Dioxolan* nur 0.2 ccm  $\text{BF}_3$ -*Ätherat*, so wurde keine Wärmeentwicklung beobachtet. Nachdem zu diesem Gemisch 4.00 g *Diazoessigester* (ca. 1/7 der äquimolaren Menge, bez. auf *1.3-Dioxolan*) getropft worden waren, trat Selbst-erwärmung bis auf 70° ein, und der Kolbeninhalt lieferte ein farbloses Produkt (20.50 g)

<sup>22</sup>) K. Praefcke, Dissertat. Techn. Univ. Berlin 1963, S. 55.

<sup>23</sup>) S. M. McElvain und C. H. Stammer, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2158 (1953).

<sup>24</sup>) M. Sommelet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **143**, 828 (1906).



von stearinartiger Konsistenz, das bei 52–55° schmolz und offenbar mit dem beim Versuch 17a) erhaltenen identisch oder nahverwandt war. Es enthielt keinen Stickstoff.

Analyse: Gef. C 48.05 H 8.48 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 12.15

#### 18. Umsetzungen

a) von 2.2-Dimethyl-, 2.2-Pentamethylen-, 2-Phenyl-1.3-dioxolan (1) und 1.2-Methylendioxybenzol (5) mit Diazoessigester bei 40–60° in Gegenwart katalyt. Mengen BF<sub>3</sub>-Ätherat lieferten, wie aus den Analysenwerten und NMR-Daten ersichtlich war, keine definierten Produkte. Während der Diazoessigester bei allen Reaktionen vorwiegend verharzte, wurde die zweite Versuchskomponente stets in hohen Ausbeuten zurückerhalten.

b) Aceton-diäthylacetal mit Diazoessigester: Ein 0.2 molarer Ansatz von Aceton-diäthylacetal mit Diazoessigester bei 40° ergab neben wenig uneinheitlichem, nicht näher untersuchtem, um 90°/11 Torr siedendem Öl und viel polymerem Rückstand 13.20 g (50%) Äthoxyessigsäure-äthylester. Sdp.<sub>11</sub> 54°;  $n_D^{25}$  1.4028 (Lit.<sup>23</sup>): Sdp.<sub>30</sub> 70–72°;  $n_D^{25}$  1.4012).

[281/65]