

Hermann Stetter und Eckart Reske

Über die Enolester der Orthocarbonsäuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. September 1969)

In einer allgemein anwendbaren Methode zur Herstellung von Enolestern der Orthocarbonsäuren werden die durch Umesterung von Orthocarbonsäure-triäthylestern mit β -Chloralkanolen erhaltenen Orthocarbonsäureester **1** im zweiten Reaktionsschritt durch Dehydrohalogenierung mit Kalium-*tert.*-butylat in die Orthocarbonsäure-tris-enolester **2** übergeführt. Triacetoxymethan (**3**) als Vertreter einer bisher noch unbekannteren Verbindungsklasse wurde durch Ozonolyse von Orthoameisensäure-triisopropenylester (**2e**) erhalten.

Enolesters of Orthocarboxylic Acids

In a generally applicable method for the preparation of enolesters of orthocarboxylic acids the orthocarboxylic acid esters **1** obtained by interchange of orthocarboxylic acid triethyl esters with β -chloro alkanols are converted in the second stage by dehydrohalogenation with potassium *tert.*-butoxide into orthocarboxylic acid tris-enol esters **2**. Triacetoxymethane (**3**), which belongs to a hitherto unknown group of compounds, was obtained by ozonolysis of orthoformic acid triisopropenyl ester (**2e**).

Als einziger Vertreter der Orthocarbonsäure-tris-enolester ist unseres Wissens nur der Orthoessigsäure-trivinylester bekannt. Er wurde durch Addition von Äthylenchlorhydrin an Keten-divinylacetal und Abspaltung von Chlorwasserstoff hergestellt¹⁾. Außerdem wurden einige Orthoessigsäure-alkyl-divinylester durch Addition von Alkoholen an Keten-divinylacetal gewonnen^{1,2)}. Auf dem Wege über Keten-divinylacetal sind solche Orthocarbonsäure-trivinylester nur sehr beschränkt zugänglich.

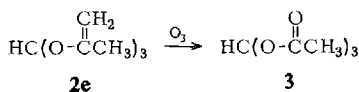
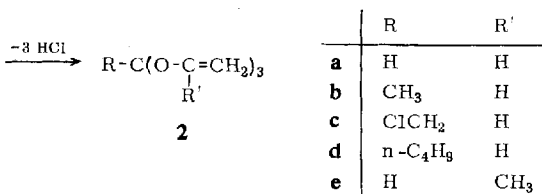
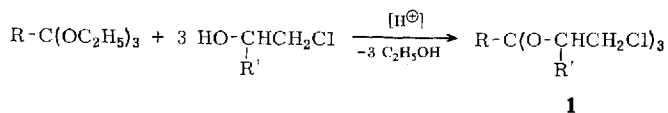
Wir haben in dieser Arbeit eine allgemein anwendbare Methode zur Herstellung von Orthocarbonsäure-tris-enolestern ausgearbeitet, die eine große Anzahl dieser Ester in einer zweistufigen Reaktion leicht zugänglich macht.

Der erste Schritt besteht in der säurekatalysierten Umesterung von Orthocarbonsäure-triäthylestern mit β -Chloralkanolen. Die so erhaltenen Orthocarbonsäureester der β -Chloralkanole lassen sich durch Dehydrochlorierung glatt in die Orthocarbonsäure-tris-enolester überführen.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode wird begrenzt durch die Umesterung, die unter der Katalyse von Chlorwasserstoff bei einer Badtemperatur von 80° und einem Druck von 60–70 Torr ausgeführt wird. Die Bedingungen sind so mild, daß die säurekatalysierte Zersetzung der Orthocarbonsäureester als Konkurrenzreaktion kaum ins Gewicht fällt, während Äthanol unter diesen Bedingungen leicht entfernt wird.

¹⁾ S. M. McElvain und A. N. Bolstad, J. Amer. chem. Soc. 73, 1988 (1951).

²⁾ H. Feuer und W. H. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 76, 1375 (1957).



Durch Umesterung von Orthoameisensäure-triäthylester konnten Orthoameisensäure-tris-[β-chlor-äthylester] (**1a**) und -tris-[β-chlor-isopropylester] (**1e**) erhalten werden. Ferner wurden nach dieser Methode mit ebenfalls guten Ausbeuten Orthoessigsäure-tris-[β-chlor-äthylester] (**1b**), Orthochloressigsäure-tris-[β-chlor-äthylester] (**1c**) und Orthopentansäure-tris-[β-chlor-äthylester] (**1d**) hergestellt.

Die Methode erfährt eine Einschränkung durch sterische Hinderung bei Resten mit zu großer Raumerfüllung. Während sich Orthoameisensäure-triäthylester sehr leicht mit 1-Chlor-propanol-(2) zu **1e** umestern läßt, gelingt diese Umesterung von Orthochloressigsäure-triäthylester mit dem gleichen Alkohol nicht mehr. Ähnlich ergebnislos verlief auch die Umesterung von Orthoameisensäure-triäthylester mit 2-Chlor-1-phenyl-äthanol-(1).

Die Dehydrohalogenierung als zweiter Schritt der Reaktionsfolge gelingt ohne Schwierigkeiten mit Kalium-tert.-butylat. Die Trivinylester **2a–d** und der Triisopropenylester **2e** wurden in Ausbeuten von 30–80% erhalten. Die Enolester sind farblose Flüssigkeiten von charakteristischem, durchdringendem Geruch. Beim Stehenlassen polymerisieren die Orthocarbonsäure-trivinylester langsam, beim Erhitzen schnell unter stark exothermer Reaktion zu elastischen, farblosen Produkten. Durch Zusatz von Hydrochinon und Kaliumcarbonat lassen sie sich stabilisieren, so daß sie auch bei Normaldruck ohne weiteres destilliert werden können. Gegenüber Säuren sind diese Ester erwartungsgemäß instabil. So wird z.B. der Orthoester **2a** mit verd. Salzsäure in wenigen Minuten in Ameisensäure und Acetaldehyd übergeführt.

Von besonderem Interesse war die Ozonolyse des Orthoameisensäure-triisopropenylesters (**2e**), die in glatter Reaktion zu Triacetoxy-methan (**3**) führte, dem Vertreter einer bisher noch unbekanntenen Verbindungsklasse. Frühere Versuche³⁾, diese Verbindung durch Umsetzung von Orthoameisensäure-triäthylester mit Acetanhydrid herzustellen, ergaben nur den Austausch einer Äthoxygruppe zu Diäthoxy-acetoxy-methan.

³⁾ O. Sawitsch, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1860, 391; H. W. Post und E. R. Erikson, J. org. Chemistry 2, 260 (1937).

Triacetoxy-methan (3) ist eine kristalline Verbindung, die als gemischtes Anhydrid der Orthoameisensäure mit Essigsäure erstaunlich reaktionsträge ist. Mit Äthanol reagiert die Verbindung erst nach Säurekatalyse zu einem Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäure-äthylester. Orthoameisensäure-triäthylester konnte dabei nicht beobachtet werden. Mit Natriumäthylat setzt sich das Triacetoxy-methan zu einem Gemisch aus Natriumformiat, Natriumacetat, Ameisensäure-äthylester und Essigsäure-äthylester um. Mit Anilin entstehen Formanilid, Acetanilid und sehr geringe Mengen von *N,N'*-Diphenyl-formamidin. Die Bildung der letzten Verbindung ist der einzige Hinweis darauf, daß es sich bei dieser Verbindung formal um ein Anhydrid der Orthoameisensäure handelt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Orthocarbonsäure-tris-[\beta-chlor-alkylestern] (1)

Aus einer Mischung von 1 Mol des *Orthocarbonsäure-triäthylesters*, 6 Mol eines β -Chlor-alkanols und 10 Tropfen einer gesätt. Lösung von Chlorwasserstoff in Äthanol wird über eine Widmer-Kolonnen (32 cm) bei 60–70 Torr und $<35^\circ$ eine äthanolhaltige Fraktion abdestilliert, bis nichts mehr übergeht. Schließlich wird das überschüssige Chloralkanol abdestilliert. Fraktionieren des Rückstandes führt zu dem gewünschten Orthoester.

Orthoameisensäure-tris-[\beta-chlor-äthylester] (1a): Sdp.₁₁ 163–165° (Lit.⁴⁾: Sdp.₁₄ 157°), Ausb. 88%.

Orthoessigsäure-tris-[\beta-chlor-äthylester] (1b): Sdp.₉ 151–155° (Lit.⁴⁾: Sdp.₁₃ 155–156°), Ausb. 74%.

Orthochloressigsäure-tris-[\beta-chlor-äthylester] (1c): Sdp.₁ 145–147°, Ausb. 59%.

$C_8H_{14}Cl_4O_3$ (300.0) Ber. C 32.03 H 4.70

Gef. C 32.16 H 4.68 Mol.-Gew. 296 (osmometr. in Benzol)

Orthopentansäure-tris-[\beta-chlor-äthylester] (1d): Sdp.₉ 160–164°, Ausb. 54%.

$C_{11}H_{21}Cl_3O_3$ (307.7) Ber. C 42.94 H 6.88 Gef. C 42.94 H 6.91

Orthoameisensäure-tris-[\beta-chlor-isopropylester] (1e): Sdp._{0.5} 105–107°, Ausb. 86%.

$C_{10}H_{19}Cl_3O_3$ (293.6) Ber. C 40.90 H 6.52 Gef. C 40.77 H 6.56

Darstellung von Orthocarbonsäure-tris-enolestern (2)

Orthoameisensäure-trivinylester (2a): In einen 1-l-Dreihalskolben (Rückflußkühler, Rührer, Anschütz-Aufsatz mit Stopfen und Gasableitungsstück) gibt man 200 g des *Orthoesters 1a* (0.796 Mol) und leitet durch das Gasableitungsstück Stickstoff ein. Man erwärmt in einem heißen Wasserbad und trägt unter Rühren langsam *Kalium-tert.-butylat* aus 3 g-Atom Kalium ein (25% Überschuß, hergestellt durch Lösen von je 39.1 g *Kalium* in 650 g absol. *tert.-Butylalkohol* und Abdestillieren des Alkohols bei Badtemperaturen bis 140°, zuletzt i. Vak.; enthält 1 Mol Kristallalkohol). Nach kurzer Zeit entfernt man das Wasserbad und gibt das *Kalium-tert.-butylat* so schnell hinzu, daß das Reaktionsgemisch siedet. Anschließend rührt man noch $\frac{1}{2}$ Stde., erhitzt 1 Stde. zum Sieden, läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser auf ca. 3 l, extrahiert mit Äther, trocknet mit Kaliumcarbonat und destilliert unter Zusatz von etwas Kaliumcarbonat und Hydrochinon (Badtemp. bis ca. 200°). Zur Entfernung von *tert.-Butylalkohol* wird das Destillat gründlich mit Wasser gewaschen. Nach

⁴⁾ J. Hebky, Collect. czechoslov. chem. Commun. 13, 443 (1948).

Trocknen mit Kaliumcarbonat destilliert man über eine kurze Vigreux-Kolonne (Zusatz von Kaliumcarbonat und Hydrochinon): Sdp. 141.5–143° (farblose Flüssigkeit), n_D^{20} 1.4317, Ausb. 72%.

$C_7H_{10}O_3$ (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.94 H 6.98

Zwei Proben des Orthoesters wurden mit $2n$ HCl bei Raumtemp. 5 Min. hydrolysiert. Die Bestimmung des *Acetaldehyds*⁵⁾ ergab 2.95 bzw. 2.99 Mol Acetaldehyd pro Mol **2a**.

Orthoessigsäure-trivinylester (2b): Darstellung analog **2a**. Sdp. 145–147°, Ausb. 42%. Der Brechungsindex, n_D^{20} 1.4355, veränderte sich durch nochmalige Destillation des Produktes nicht (Lit.¹⁾: n_D^{25} 1.4328, Sdp. 145–147°).

Orthochloressigsäure-trivinylester (2c): Wie bei **2a** wurde **1c** dehydrochloriert. Nach Abdestillieren des tert.-Butylalkohols wurde i. Wasserstrahlvak. destilliert. Sdp.₁₂ 73–75.5°, Ausb. 40%.

$C_8H_{11}ClO_3$ (190.6) Ber. C 50.41 H 5.82 Gef. C 50.65 H 5.85

Orthopentansäure-trivinylester (2d): Wie bei **2a** beschrieben, wurden 45 g des *Orthoesters 1d* (0.146 Mol) innerhalb von 2 Stdn. mit *Kalium-tert.-butylat* aus 39.5 g *Kalium* (130% Überschub) unter dauerndem Erhitzen mit einem Wasserbad von 90° umgesetzt. Anschließend wurde 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Destillation lieferte 8.3 g (29%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 77–81°, n_D^{20} 1.4413.

$C_{11}H_{18}O_3$ (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.16 H 9.14

Zwei Proben wurden mit $2n$ HCl und Methanol (2+1) bei Raumtemp. 20 Stdn. hydrolysiert. Die Bestimmung des *Acetaldehyds*⁵⁾ ergab 2.93 bzw. 2.95 Mol Aldehyd pro Mol **2d**.

Orthoameisensäure-triisopropenylester (2e): Wie bei **2a** wurde der *Orthoester 1e* dehydrochloriert. Sdp.₁₀ 70–73°, Ausb. 80%, n_D^{20} 1.4380.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.09 H 8.73

Triacetoxy-methan (3): 20 g des *Orthoesters 2e* (0.109 Mol) in 100 ccm trockenem Essigester wurden bei –78° ozonisiert. Die bei Raumtemperatur farblose Lösung wurde langsam unter Stickstoff und unter Rühren zu ca. 150 g *Raney-Nickel* (abgesaugt und je zweimal mit absol. Äthanol und Essigester verrührt) in 50 ccm Essigester getropft. Nach 2stdg. Rühren saugte man mit Hilfe eines Glasrohrs mit Fritte ab und spülte mit etwas Essigester nach. Die Destillation lieferte in 50proz. Ausb. eine farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 113–115°, die auf Zusatz eines Impfkristalls durchkristallisierte. Aus Benzin (80–110°) umkristallisiert hält sich das Produkt einige Wochen. Schmp. 63°.

Entwässert man das *Raney-Nickel* mit Benzol am Wasserabscheider, so steigt die Ausb. auf etwa 60%. Das Produkt enthält jedoch ca. 3% Biphenyl.

$C_7H_{10}O_6$ (190.2) Ber. C 44.22 H 5.30

Gef. C 44.02 H 5.20 Mol.-Gcw. 194 (osmometr. in Benzol)

Zwei Proben wurden mit methanol. $1n$ KOH -Lösung verseift. Nach dem Zurücktitrieren mit $1n$ H_2SO_4 ergab sich ein Verbrauch von 3.86 bzw. 3.87 Mol Kaliumhydroxid pro Mol *Triacetoxy-methan*.

⁵⁾ Ph. D. Sidney Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, 3. Aufl., S. 92, Verlag John Wiley and Sons, Inc., New York and London 1963.