

Hermann Stetter und Eckart Reske

Notiz über die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Orthoameisensäure-alkylester-phenylestern

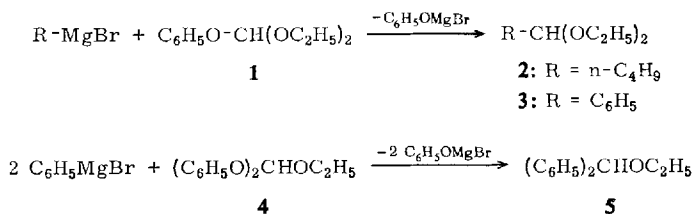
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. September 1969)

Durch säurekatalysierte Umesterung von Orthoameisensäure-triäthylester mit Phenol konnten Orthoameisensäure-diäthylester-phenylester (1) und -äthylester-diphenylester (4) in besseren Ausbeuten als nach den bisherigen Verfahren^{1,2,3} erhalten werden.

Der auf diese Weise leicht in großen Mengen herstellbare Orthoester 1 eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Aldehyd-diäthylacetalen in der Grignard-Synthese.

Zum Unterschied vom Orthoameisensäure-triäthylester reagiert der gemischte Orthoester 1 bereits unter sehr milden Bedingungen mit Grignard-Verbindungen unter Abspaltung von Brommagnesiumphenolat. Die erzielten Ausbeuten an Acetalen sind mit ca. 90% wesentlich höher als bei Durchführung dieser Reaktion mit Orthoameisensäure-triäthylester. Als Beispiele wurden Pentanal-diäthylacetal (2) und Benzaldehyd-diäthylacetal (3) hergestellt.



Ein ähnlich glatter Reaktionsverlauf wurde bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Orthoameisensäure-äthylester-diphenylester (4) beobachtet. Auch hier erfolgte der Austausch der beiden Phenoxy-Reste unter Bildung von Äthyl-benzhydryl-äther (5) in 87proz. Ausbeute.

Beschreibung der Versuche

Orthoameisensäure-diäthylester-phenylester (1): Aus einem Gemisch von 445 g *Orthoameisensäure-triäthylester* (3 Mol), 282 g *Phenol* (3 Mol) und 10 Tropfen einer gesätt. Lösung von *Chlorwasserstoff* in Äthanol destilliert man über einen Liebig-Kühler (Kühlwasser 30°) und eine Vigreux-Kolonnen unter Stickstoff bei 60–70 Torr Äthanol ab (Sdp. <30°). Die Badtemp. wird langsam auf 120–130° gesteigert. Nach Beendigung der Reaktion extrahiert man mit 10proz. Natronlauge, wäscht mit Wasser, trocknet mit Kaliumcarbonat und destilliert über eine Vigreux-Kolonnen: Sdp.₁₀ 103–104.5° (Lit.¹⁾: Sdp.₁₁ 110°, n_D^{20} 1.4782, Ausb. 394 g (67%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (196.3) Ber. C 67.32 H 8.28 Gef. C 67.14 H 8.15

¹⁾ B. Smith, Acta chem. scand. 10, 1006 (1956).

²⁾ H. Scheibler und M. Depner, J. prakt. Chem. 7, 60 (1958).

³⁾ J. W. Scheeren und W. Stevens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 88, 897 (1969).

Orthoameisensäure-äthylester-diphenylester (4): 396 g *Orthoameisensäure-triäthylester* (2.68 Mol) und 535 g *Phenol* (5.68 Mol) wurden, wie oben beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Sdp.₃ 154° (Lit.²⁾; Sdp.₃ 150°, Ausb. 333 g (51%).

$C_{15}H_{16}O_3$ (244.3) Ber. C 73.75 H 6.60 Gef. C 73.56 H 6.54

Pentanal-diäthylacetal (2): Zu 137.5 ccm einer 2.18 m *n*-Butylmagnesiumbromid-Lösung (0.3 Mol; der Gehalt wurde nach *H. Gilman* bestimmt durch Lösen in 1 n H_2SO_4 und Zurücktitrieren mit Natronlauge) wurde eine Lösung von 58.9 g *Orthoester 1* (0.3 Mol) in 120 ccm Äther getropft. Dabei siedete die Reaktionsmischung. Gegen Ende der Reaktion fiel aus der fast farblosen Lösung ein farbloser Niederschlag aus. Nach 30 Min. Erhitzen zum Sieden wurde in ca. 30proz. Ammoniumchlorid-Lösung gegossen und mit Äther sowie Wasser aufgearbeitet. Ausb. 43.5 g (90.5%), Sdp.₉ 50°, n_D^{20} 1.4025 (Lit.⁴); n_D^{25} 1.4029, Sdp.₁₂ 59°.

Benzaldehyd-diäthylacetal (3): Analog **2** wurden 0.215 Mol *Phenylmagnesiumbromid* mit 42.2 g *Orthoester 1* (0.215 Mol) in 86 ccm Äther umgesetzt. Ausb. 34.5 g (89%), n_D^{20} 1.4795, Sdp.₉ 89–90°. Das Produkt wurde mit aus Benzaldehyd, Äthanol und *Orthoameisensäure-triäthylester* hergestelltem Material identifiziert.

Äthyl-benzhydryl-äther (5): Analog **2** wurden 0.5 Mol *Phenylmagnesiumbromid* mit 61.1 g *Orthoester 4* (0.25 Mol) in 100 ccm Äther umgesetzt. Die Aufarbeitung mit verd. Schwefelsäure und Äther ergab 46.1 g **5** (87%), das durch Vergleich mit nach *Farinacci*⁵ hergestelltem Material identifiziert wurde: Sdp.₁₀ 149°, n_D^{20} 1.5547 (Lit.⁵); Sdp.₅ 139.5–140°.

⁴) *A. Kirrmann*, Ann. Chimie (10) **11**, 262 (1929).

⁵) *N. T. Farinacci* und *L. P. Hammett*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2544 (1937).