

# 1-Ethoxy-1,3-butadiene durch Wittig-Alkenylierung von 3-Ethoxyacroleinen

Birgit Potthoff und Eberhard Breitmaier\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

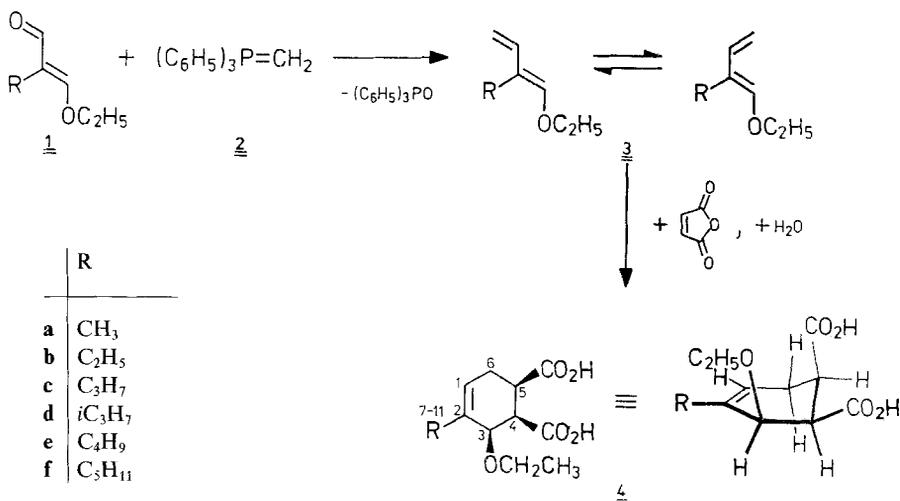
Eingegangen am 22. März 1985

## 1-Ethoxy-1,3-butadienes by Wittig Alkenylation of 3-Ethoxyacroleins

2-Alkyl-1-ethoxy-1,3-butadienes **3** as donor activated 1,3-diene components for [4 + 2] cycloadditions are prepared by Wittig alkenylation of 2-alkyl-3-ethoxyacroleins **1**. The title compounds react with maleic anhydride to give crystallized 2-alkyl-3-ethoxy-1-cyclohexene-4,5-dicarboxylic acids **4** upon hydrolysis of the primary adduct.

1,3-Butadiene mit terminalen Elektronendonator-Substituenten sind für [4 + 2]-Cycloadditionen auch mit weniger reaktiven Dienophilen von Bedeutung. Einige Vertreter wurden bisher durch Pyrolyse von 1,1,3-Trialkoxyalkanen<sup>1)</sup> hergestellt. Eine weitere Methode ist die Eliminierung von Ethanol aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Diethylacetalen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Triethylamin<sup>2)</sup>. Wir fanden, daß 2-Alkyl-1-ethoxy-1,3-butadiene **3** bequem durch Wittig-Alkenylierung der 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine **1**<sup>3)</sup> entstehen, z.B. mit Methylentriphenylphosphoran (**2**). Die bis jetzt besten Ausbeuten werden erzielt, wenn man das Ylid **2** aus der Phosphonium-Salz-Vorstufe mit Lithiumdiisopropylamid als Base freisetzt.

Die dargestellten 1-Ethoxy-1,3-butadiene **3** sind gekühlt längere Zeit haltbar. Sie reagieren mit Maleinsäureanhydrid zu öligen Addukten. Diese lassen sich durch Hydrolyse in die



kristallisierten 3-Ethoxycyclohexendicarbonsäuren **4** überführen. Die relative Konfiguration der Substituenten in **4** ergibt sich aus den durchweg kleinen vicinalen Kopplungskonstanten der Ring-Protonen ( $^3J_{\text{HH}} \approx 3-8$  Hz für Interplanarwinkel von  $60-30^\circ$ ). Die  $\text{OCH}_2$ -Protonen der 3-Ethoxy-Gruppe in **4** sind diastereotop. Sie bilden ein AB-System mit einer geminalen (9.5 Hz) und vicinalen Kopplung (7 Hz, Tab. 1).

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2-Alkyl-3-ethoxy-1-cyclohexen-4,5-dicarbonsäuren **4** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$  ( $\delta$ , ppm)

	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>	<b>4d</b>	<b>4e</b>	<b>4f</b>
R	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$
1-H	5.52	5.50	5.50	5.49	5.49	5.50
3-H	4.42	4.29	4.28	4.36	4.27	4.27
4-H	3.64 <sup>a)</sup>	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64
5-H	2.76 <sup>b)</sup>	2.78	2.78	2.76	2.76	2.77
6-H <sup>A</sup>	2.28 <sup>c)</sup>	2.31	2.32	2.32	2.32	2.32
6-H <sup>B</sup>	2.65 <sup>c)</sup>	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65
$\text{OCH}_2^{\text{A}}$	3.73 <sup>d)</sup>	3.70	3.70	3.66	3.66	3.68
$\text{OCH}_2^{\text{B}}$	3.94 <sup>d)</sup>	3.94	3.96	4.00	3.96	3.97
$\text{CH}_3$	1.33	1.33	1.33	1.33	1.30	1.33
7-H	1.75	2.15	2.00	2.58	2.02	2.00
8-H		1.05	1.42	1.00	1.33 <sup>e)</sup>	1.20 <sup>e)</sup>
9-H			0.93		1.45 <sup>e)</sup>	
10-H					0.93	1.45 <sup>e)</sup>
11-H						0.88
$\text{CO}_2\text{H}$	9.33	9.29	9.43	10.86	10.24	10.32

<sup>a)</sup> d, 5.7 Hz (5-H); d, 2.8 Hz (3-H). — <sup>b)</sup> d, 8.0 Hz (6-H<sup>B</sup>); d, 5.7 Hz (4-H); d, 2.8 Hz (6-H<sup>A</sup>). — <sup>c)</sup> 6-H<sup>A</sup>: d, 18.5 Hz (6-H<sup>B</sup>); d, 2.8 Hz (5-H); 6-H<sup>B</sup>: d, 18.5 Hz (6-H<sup>A</sup>); d, 8.0 Hz (5-H). — <sup>d)</sup> d, 9.5 Hz ( $\text{OCH}_2^{\text{B(A)}}$ ); q, 7.0 ( $\text{CH}_3$ ). — <sup>e)</sup> überlappende Multipletts.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Sachbeihilfe. B.P. dankt der *Konrad-Adenauer-Stiftung* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

2-Alkyl-1-ethoxy-1,3-butadiene **3**: Die Lösung von 9.8 ml (70 mmol) Diisopropylamin in 120 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden unter Inertgas 43.7 ml (70 mmol) Butyllithium innerhalb von 10 min zugegeben. Die Lösung wird auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temp. 30 min gerührt. Anschließend werden 21.4 g (60 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid eingerührt, worauf sich der Ansatz hellgelb färbt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. tropft man 50 mmol 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein (**1a-f**)<sup>3)</sup> zu, worauf sich die Lösung orange färbt. Der Ansatz wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann auf 200 g zerstoßenes Eis gegossen. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ), trocknet den Extrakt mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. im Rotationsverdampfer ab. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert über Nacht im Kühlschrank restliches Triphenylphosphanoxid, das abgesaugt wird. Durch Destillation über eine Zincke-Apparatur i. Vak. erhält man die Butadiene **3a-f**.

	R	Ausb. (%)	Sdp. °C/Torr	Summen- formel	Molekülmasse ber.	$m/z$ ( $M^{+}$ )	(%)
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	54	64/60	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112.0885	112.0887	(100)
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58	54/22	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.1042	126.1044	(100)
<b>c</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	46	69/20	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140.1197	140.1204	(85)
<b>d</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30	61/15	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140.1197	140.1205	(88)
<b>e</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	35	84/20	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.1353	154.1360	(82)
<b>f</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	69	88/16	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	168.1514	168.1514	(91)

2-Alkyl-3-ethoxy-1-cyclohexen-4,5-dicarbonsäuren **4**: Eine auf 80°C erhitze Lösung von 0.49 g (50 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Toluol wird tropfenweise mit 50 mmol 2-Alkyl-1-ethoxy-1,3-butadien (**3a–f**) versetzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von hellgelb über grün nach orangerot. Nach 4 h Rückflußerhitzen wird das Lösungsmittel i. Vak. im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit 20 ml 30proz. Kalilauge versetzt. Man erhitzt 6 h unter Rückfluß, läßt die orangerote Lösung abkühlen, säuert mit verd. Salzsäure an und extrahiert mit Diethylether. Der Etherextrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Zurück bleibt ein hellbrauner Feststoff, der aus Methanol/Petrolether umkristallisiert wird.

	R	Ausb. (%)	Schmp. °C	Summen- formel	Mol- masse	Analyse C H	
<b>4a</b>	CH <sub>3</sub>	99	153	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	228.09	Ber. 57.88	7.06
						Gef. 57.82	6.90
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91	155	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	242.11	Ber. 59.49	7.49
						Gef. 59.65	7.39
<b>c</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	153	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	256.13	Ber. 60.92	7.86
						Gef. 60.71	8.03
<b>d</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	55	143	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	256.13	Ber. 60.92	7.86
						Gef. 61.33	7.98
<b>e</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	30	126	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	270.14	Ber. 62.20	8.20
						Gef. 62.28	8.12
<b>f</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	29	119	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	284.16	Ber. 63.36	8.50
						Gef. 63.49	8.69

<sup>1) 1a)</sup> I. N. Nazarov, S. M. Makin und B. K. Krupitsov, Zh. Obshch. Khim. **29**, 3692 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 19534i (1960)]. — <sup>1b)</sup> S. M. Makin und B. K. Krupitsov, Trudy Vseoyuz. Soveshchaniya, Vil'ny's **1959**, 215 [Chem. Abstr. **55**, 27030i (1961)]. — <sup>1c)</sup> W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. **568**, 1 (1950). — <sup>1d)</sup> H. Normant und G. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr. **2**, 1646 (1963). — <sup>1e)</sup> G. J. Martin und J. P. Gouesnard, Bull. Soc. Chim. Fr. **7**, 2501 (1969). T. Mandai, K. Osaka, M. Kawagishi, M. Kawada und J. Otera, J. Org. Chem. **49**, 3595 (1984), beschrieben kürzlich die Darstellung von 1-Methoxy-1,3-butadienen durch Wittig-Alkenylierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden mit (Methoxymethylen)triphenylphosphoran.

<sup>2)</sup> F. Barbot und Ph. Miginiac, Helv. Chim. Acta **62**, 1451 (1979).

<sup>3)</sup> E. Breitmaier und S. Gassenmann, Chem. Ber. **104**, 665 (1971).