

REAKTIONEN VON ALUMINIUMALKYLEN MIT CARBONYL- VERBINDUNGEN

II*. HYDROALUMINIERUNG VON ALDOENOLESTERN—EINE NEUE 1,3-DIOLSYNTHESE

SIEGFRIED WARWEL, GÜNTER SCHMITT UND FRIEDRICH ASINGER

*Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule,
Aachen (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. September 1971)

SUMMARY

Under moderate conditions aldoenol esters react with $\text{HAL}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ to afford organoaluminium compounds, which upon hydrolysis yield 1,3-diols and on acetolysis form 1,3-diacetates. The diacetates are obtained in about 50% yields (based on enol ester) by distillation. Vinyl esters are converted to linear 1,3-diols or 1,3-diacetates, whereas enol acetates of higher aldehydes give 2-sec(or -tert)alkyl-1,3-butanediols or 2-sec(or -tert)alkyl-1,3-butanediol diacetates.

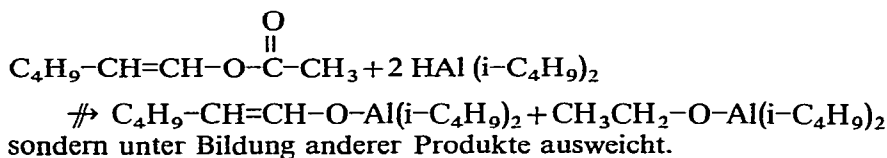
ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Aldoenolestern mit $\text{HAL}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ führt unter milden Bedingungen zu aluminiumorganischen Reaktionsprodukten, die durch Hydrolyse zu 1,3-Diolen oder durch Acetolyse zu 1,3-Diacetaten zersetzt werden. Die Diacetate werden dabei destillativ in Ausbeuten um 50%, bez. auf den Enolester, isoliert. Aus Vinylestern werden lineare 1,3-Diole bzw. 1,3-Diacetate, aus den Enolacetaten höherer Aldehyde 2-alkylverzweigte 1,3-Butandiole bzw. 1,3-Butandioldiacetate gebildet.

EINLEITUNG

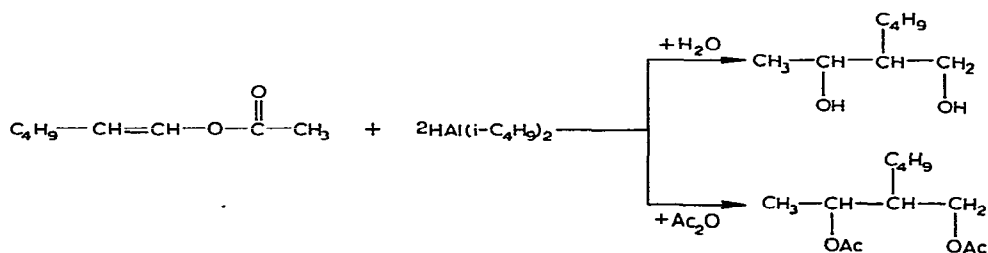
Die Reaktion von Carbonsäureestern mit Dialkylaluminiumhydrid führt in bekannter Weise zu Dialkylaluminium-alkoholaten¹⁻³, aus denen mittels Wasser bzw. verdünnter Mineralsäuren die Alkohole als solche oder durch direkte Acetolyse^{4,5} in Form ihrer Essigsäureester gewonnen werden können. Bei dem Versuch, aus dem Enolacetat des Capronaldehyds in analoger Weise durch Umsetzung mit Diisobutylaluminiumhydrid das entsprechende Dialkylaluminium-vinylalkoholat zu erhalten, fanden wir nun, dass in diesem Fall die Reaktion nicht in der erwarteten Richtung abläuft

* I. Mitteilung siehe Ref. 4



ERGEBNISSE

Nach einer von Falk und Mainas⁶ für die Reaktion α, β -ungesättigter Fettsäureester ausgearbeiteten Vorschrift setzten wir 1-Acetoxy-1-hexen mit $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ im Molverhältnis 1/2.1 um und erhielten nach Hydrolyse der Reaktionsmischung überraschenderweise nicht Capronaldehyd (Hydrolyseprodukt des Vinylalkoholats), sondern 2-Butyl-1,3-butandiol. Bei Wiederholung des Versuchs und Eintragung des Reaktionsgutes in siedendes Essigsäureanhydrid wurde 2-Butyl-1,3-butandiol-diacetat destillativ in 37-proz. Ausbeute (bez. auf eingesetzten Enolester) isoliert:



Durch Erhöhung der Anfangstemperatur der Reaktion von 0–5° auf 20° gelang es, die Diacetatausbeute auf 50% zu steigern. Wir untersuchten daraufhin die Abhängigkeit der Reaktion vom Molverhältnis Enolester: $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ (vgl. Tabelle 1) und stellten fest, dass wie bei der normalen Esterreduktion mindestens die zweifach molare Menge Diisobutylaluminiumhydrid angewendet werden muss (Vers. 1/3). Ein weiterer Überschuss von $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ und lösungsmittelfreies Arbeiten liessen darüber hinaus die Ausbeute noch leicht ansteigen (vgl. Vers. 1/5).

TABELLE 1

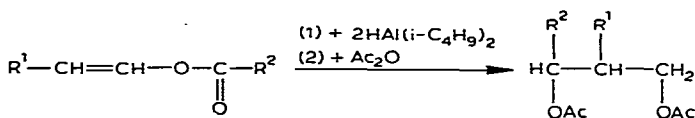
ABHÄNGIGKEIT DER HYDROALUMINIERUNG VON 1-ACETOXY-1-HEXEN VOM MOLAREN VERHÄLTNIS DER REAKTANTEN^a

Vers. Nr.	Molverhältnis Enolacetat/ HAlR_2	Ausbeute an 2-Butyl-1,3-butandiol-diacetat (%) ^b
1/1	1/0.1	5
1/2	1/1	23
1/3	1/2.1	50
1/4	1/3.5	53
1/5 ^c	1/3.5	56

^a $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ und Enolester (0.14 Mol) je in 50 ml Octan; 2 Std. bei 20°, 1 Std. bei 65°, anschliessend Acetolyse. ^b Destillationsausbeute. bez. auf eingesetzten Enolester. ^c Ohne Lösungsmittel.

Die Anwendungsbreite der neuen 1,3-Diolsynthese zeigt die Tabelle 2. Alle Reaktionsprodukte wurden mittels auf anderem Wege hergestellter Vergleichssubstanzen identifiziert. Die Reinheit der Produkte lag stets über 95% (nach GC).

TABELLE 2

1,3-DIOLDIACETATE DURCH HYDROALUMINIERUNG VON ENOLESTERN^a

Vers. Nr.	R ¹	R ²	Reaktionsprodukt	Ausbeute (%) ^b	Sdp. (°C/mm)	n _D ²⁰
2/1	H	CH ₃	1,3-Butandiol-diacetat	33	88–89/10 ^c	1.4160 ^c
2/2	C ₂ H ₅	CH ₃	2-Äthyl-1,3-butandiol-diacetat	44	104–105/10	1.4275
2/3	C ₃ H ₇	CH ₃	2-Propyl-1,3-butandiol-diacetat	49	110–111/10	1.4302
2/4	C ₄ H ₉	CH ₃	2-Butyl-1,3-butandiol-diacetat	50	127–128/11	1.4317
2/5	C ₅ H ₁₁	CH ₃	2-Pentyl-1,3-butandiol-diacetat	53	134–135/10	1.4350
2/6	H	H	1,3-Propandiol-diacetat	5	92–93/10 ^d	1.4179 ^d
2/7	H	C ₂ H ₅	1,3-Pentandiol-diacetat	49	102–103/10	1.4108
2/8	H	C ₃ H ₇	1,3-Hexandiol-diacetat	43	110–111/10 ^e	1.4305 ^e
2/9	H	C ₆ H ₅	1-Phenyl-1,3-propandiol-diacetat	45	121–122/1.0 ^f	1.4925 ^f
2/10	C ₆ H ₅	CH ₃	2-Phenyl-1,3-butandiol-diacetat	48	151–152/10	1.5025

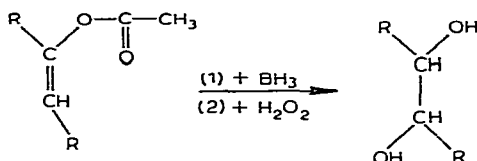
^a 0.2 Mol Enolester, 0.42 Mol HAl(i-C₄H₉)₂ je in 50 ml Octan, 2 Std. bei 20°, 1 Std. bei 65°; anschließend Acetolyse. ^b Destillationsausbeute, bez. auf eingesetzten Enolester. ^c Lit.¹⁴ Sdp. 92–94°/13 mm, n_D²⁰ 1.4145. ^d Lit.¹⁵ Sdp. 94/11 mm, n_D²⁰ 1.4192. ^e Lit.¹⁶ Sdp. 116–117/14 mm, n_D²⁰ 1.4312. ^f Lit.¹⁷ Sdp. 154–156/10 mm, n_D²⁰ 1.4929.

Der Einsatz der verschiedenen Enolester des Acetaldehyds führte zu geradkettigen 1,3-Dioldiacetaten (vgl. Vers. 2/1 und 2/6–2/9), während bei Verwendung der Enolacetate höherer aliphatischer Aldehyde (vgl. Vers. 2/2–2/5) und des Phenylacetaldehyds (Vers. 2/10) 2-alkyl- bzw. 2-arylverzweigte 1,3-Butandiol diacetate gebildet wurden. Die Ausbeuten lagen in der Regel um 50%, bez. auf eingesetzten Enolester.

Bei der Hydroaluminierung von Vinylformiat (vgl. Vers. 2/6) wurde das entsprechende Diacetat (1,3-Propandiol-diacetat) allerdings nur in einer Destillationsausbeute von 5% isoliert. Dennoch konnte durch diesen Versuch gezeigt werden, dass auch der einfachste Enolester prinzipiell nach dem gleichen Schema zu reagieren vermag.

Zum Reaktionsverlauf der 1,3-Diolsynthese

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Hydroaluminierung von Enolestern einen anderen Reaktionsverlauf aufweist als die Hydroborierung von Enolacetaten^{7–10}. Während im letzteren Fall der Acetatrest wie bei einer normalen Esterreduktion abgespalten wird und man erst nach Oxydation der entstandenen bororganischen Verbindung zu Gemischen von Monoalkohol und einem—bezogen auf das Einsatzmaterial—um zwei Kohlenstoffatome ärmeren *trans*-1,2-Diol gelangt^{9,10}:

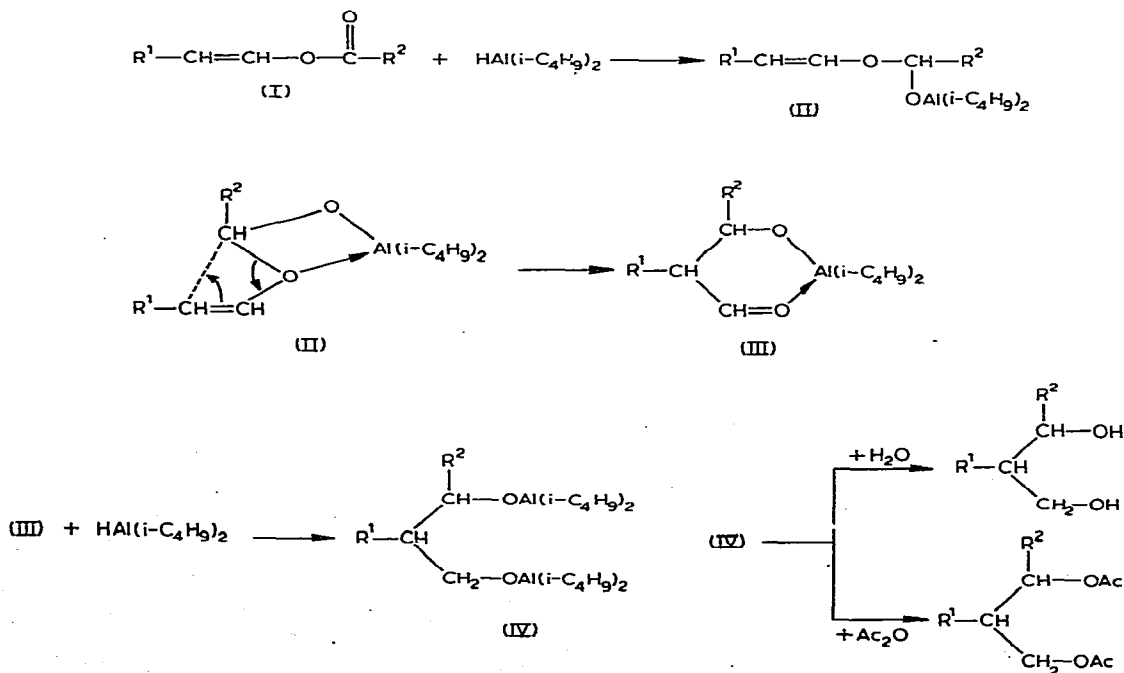


werden bei der Hydroaluminierung (nach Hydrolyse der Reaktionsmischung) 1,3-Diole gebildet, deren C-Zahl gleich der des eingesetzten Enolesters ist.

Um zu prüfen, ob es sich bei der vorliegenden Umsetzung nach dem Angriff von $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ um eine inter- oder intramolekulare Reaktion handelt, wurde ein Gemisch aus Vinylbutyrat ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7$) und 1-Acetoxy-1-buten ($\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) mit Aluminiumdiisobutylhydrid umgesetzt und durch Acetolyse aufgearbeitet.

Bei einem intramolekularen Verlauf sollten 1,3-Hexandiol-diacetat (vgl. Vers. 2/8) und 2-Äthyl-1,3-butandiol-diacetat (vgl. Vers. 2/2) gebildet werden, bei einer intermolekularen Reaktion waren neben diesen Verbindungen auch noch 1,3-Butandiol-diacetat und 2-Äthyl-1,3-hexandiol-diacetat zu erwarten. Es wurde jedoch ein Diacetatgemisch isoliert, in dem gaschromatographisch nur 1,3-Hexandiol- und 2-Äthyl-1,3-butandiol-diacetat nachgewiesen werden konnten. Die beiden Diacetate wurden dabei in Ausbeuten von 42% bzw. 44%, bez. auf den jeweils eingesetzten Enolester, erhalten.

Damit ist sichergestellt, dass bei der Hydroaluminierung eine Gerüstumlagerung des angegriffenen Einsatzmaterials stattfindet. Für die 1,3-Diolsynthese schlagen wir daher den folgenden Reaktionsablauf vor:



Weitere spezielle Versuche zum Reaktionsverlauf der 1,3-Dioldioldbildung durch Hydroaluminierung von Enolestern sind im Gange.

EXPERIMENTELLES¹¹

1. Ausgangsverbindungen

Die Enolacetate $R^1-CH=CH-OCOCH_3$ mit $R^1=C_2H_5$, C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} und C_6H_5 wurden durch Reaktion der entsprechenden Aldehyde mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von CH_3COOK hergestellt¹². Die unsubstituierten Vinylester wurden durch Umesterung von Vinylacetat (der Firma Hoechst AG., Frankfurt) mit den entsprechenden Säuren (Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoesäure) in Gegenwart von $Hg(SO_4)_2$ erhalten¹³. Vinylformiat und Vinylpropionat wiesen eine Reinheit von 92 bzw. 95% (nach GC) auf. Die Reinheit aller anderen Enolester lag über 97% (nach GC). Aluminiumdiisobutylhydrid der Firma Schering AG., Bergkamen, wurde vorher im Vakuum destilliert.

2. Testsubstanzen

Von den als Testsubstanzen für die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte benötigten 1,3-Dioldiacetaten waren 1,3-Propandiol und 1,3-Butandiol-diacetat durch Veresterung der im Handel befindlichen Dirole leicht zugänglich. 1,3-Pentadiol- und 1,3-Hexandiol-diacetat wurden durch Hydroaluminierung von 1-Penten-3-ol bzw. 1-Hexen-3-ol bei nachfolgender Oxydation mit Sauerstoff und direkter Acetolyse des Aluminiumalkoholats⁵ hergestellt. Die Synthese der 2-alkylverzweigten 1,3-Butandiol-diacetate erfolgte durch Reduktion der durch Acetessigestersynthese gewonnenen 2-alkylverzweigten Acetessigestere mit $HAL(i-C_4H_9)_2$ bei nachfolgender direkter Acetolyse⁴. 1-Phenyl-1,3-propandiol-diacetat wurde durch Reduktion von Benzoylessigsäureäthylester (der Firma Fluka AG., Buchs/Schweiz) mit $HAL(i-C_4H_9)_2$ und anschließende Acetolyse erhalten.

3. Durchführung der Hydroaluminierung von Enolestern

In einem 500 ml-Vierhalskolben mit gasdichtem Rührer, Rückflusskühler mit Gasometeranschluss, Thermometer und Tropftrichter wurden zu einer Lösung von 0.42 Mol $HAL(i-C_4H_9)_2$ in 50 ml trockenem Octan 0.2 Mol Enolester, gleichfalls in 50 ml Octan gelöst, unter Argonatmosphäre bei 10–20° zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stdn. bei 20° (bei Vinylestern wird die Temperatur jeweils zwischen –5 und +5° gehalten) und 1 Std. bei 65° wurde das Reaktionsgut in 2.52 Mol siedendes Essigsäureanhydrid (Molverhältnis $HALR_2/Ac_2O=1/6$) eingetragen und über Nacht rückfließend erhitzt. Der entstandene feinkörnige Niederschlag $[(CH_3COO)_3Al]$ wurde abfiltriert und mehrfach mit trockenem Äther gewaschen. Das Filtrat wurde destilliert; dabei gingen bei Normaldruck überschüssiges Essigsäureanhydrid sowie Lösungsmittel und im Wasserstrahlvakuum das 1,3-Dioldiacetat über. Sollten die freien Dirole synthetisiert werden, so wurde das durch Hydroaluminierung der Enolester gebildete Reaktionsprodukt durch verdünnte Mineralsäuren zersetzt und wie bei der normalen Esterreduktion aufgearbeitet.

4. Analytik

Die gaschromatographischen Analysen der Enolacetate und Vinylester sowie

der 1,3-Dioldiacetate wurden mit einem modifizierten Beckman GC 2 unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Detektor: Katharometer; Säule: 5 m Stahl, 2.5 mm Φ ; stationäre Phase: 10% Neopentylglykol-succinat auf Supelcoport 80–100; Trägergas: Helium (30 ml/min); Säulentemperatur: $100^{\circ} \pm 5\%$ für die Enolester, $160^{\circ} \pm 5\%$ für die 1,3-Dioldiacetate; Verdampfertemperatur: $320 \pm 5\%$.

DANK

Herrn Dr. W. Meltzow und Herrn Dipl.-Chem. E. Müller danken wir für die Durchführung der gaschromatographischen und spektroskopischen Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 K. ZIEGLER, K. SCHNEIDER UND J. SCHNEIDER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 623 (1959) 9.
 - 2 H. REINHECKEL, *Oleagineux*, 20 (1965) 31; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 8990.
 - 3 H. LEHMKUHL, K. ZIEGLER UND H.-G. GELLERT, *Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/4, S. 216 f., Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, dort weitere Literatur.
 - 4 S. WARWEL, G. SCHMITT UND F. ASINGER, *Synthesis*, (1971) 309.
 - 5 S. WARWEL, G. SCHMITT, B. FELL UND F. ASINGER, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
 - 6 F. FALK UND C. MAINAS, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 70 (1968) 709.
 - 7 F. S. ALVAREY UND M. ARREQUIN, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 720.
 - 8 L. CAGLIOTI, G. CAINELLI, G. MAINA UND A. SELVA, *Gazz. Chim. Ital.*, 92 (1962) 309; *Chem. Abstr.*, 57 (1962) 12572.
 - 9 H. C. BROWN UND R. L. SHARP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2915.
 - 10 A. HASSNER, R. E. BARNETT, P. CATSOULACOS UND S. H. WILEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2632.
 - 11 G. SCHMITT, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1971.
 - 12 P. Z. BEDOUKIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1326; *Org. Syn.*, Coll. Vol. III, Wiley, New York, 1955, S. 127.
 - 13 W. O. HERMANN UND W. HAEHNEL (Wacker-Chemie, München), *DBP* 753.039 (1952) und *DBP* 847.004 (1952); *Chem. Abstr.*, 47 (1952) 11228.
 - 14 M. S. KULPINSKI UND F. F. NORD, *J. Org. Chem.*, 8 (1943) 256.
 - 15 S. OLSEN, *Z. Naturforsch.* 1 (1946) 676; *Chem. Abstr.*, 41 (1947) 5095.
 - 16 CH. GLACET, *Ann. Chim. Phys.*, 2 (1947) 323.
 - 17 N. V. SHORYGINA, *Zh. Obshch. Khim.*, 26 (1956) 1460; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 14763.
- J. Organometal. Chem.*, 36 (1972)