

β -Polycarbonylverbindungen, 8. Mitt.¹:

Enoläther und Enamine von 3,5-Dioxo-alkansäureortho-triäthylestern

Von

Rolf Finding und Ulrich Schmidt

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Oktober 1970)

3-Butinsäure-ortho-triäthylester (**1**) wird durch *Grignard*-reaktion aus Orthokohlensäuretetraäthylester und Propargylmagnesiumbromid gewonnen. Metallierung und Acylierung von **1** ergibt 5-Oxo-3-alkinsäureorthotriäthylester (**2**), die Äthanol zu 5-Oxo-3-äthoxy-3-alkensäureorthoestern (**3**), Dimethylamin zu 5-Oxo-3-dimethylamino-3-alkensäureorthoestern (**4**) addieren. Die Reaktionsfolge verlängert die Kette von Carbonsäuren um zwei Acetyleinheiten.

β -Polycarbonyl Compounds VIII: Preparation of Enol Ethers and Enamines of Triethyl Ortho-3,5-dioxoalkanoates

Triethyl ortho-3-butynate (**1**) is prepared by *Grignard* reaction of propargyl magnesium bromide and tetraethyl ortho-carbonate. Metalation and following acylation of **1** yields triethyl ortho-5-oxo-3-alkyne-carboxylates (**2**), which add ethanol or dimethylamine forming triethyl ortho-5-oxo-3-ethoxy-3-alkene-carboxylates (**3**) or triethyl ortho-5-oxo-3-dimethylamino-3-alkene-carboxylates (**4**), resp. This reaction sequence extends carboxylic acid chains by two acetyl units.

Über die Herstellung von 3-Butinsäure-orthotriäthylester (**1**), dessen Metallierung und Acylierung zu 5-Oxo-3-alkinsäureester (**2**) wurde schon kurz berichtet². An **2** läßt sich Alkohol oder Amin addieren zu Enoläthern (**3**), bzw. Enaminen (**4**) von β,δ -Diketosaureorthoestern. Die Reaktionsfolge stellt die Verlängerung einer Carbonsäurekette um 2 Acetyleinheiten dar. Wir geben im folgenden die NMR-Spektren der Verbindungen und die experimentelle Beschreibung.

Die NMR-Spektren wurden auf einem Varian A 60-A gemessen.

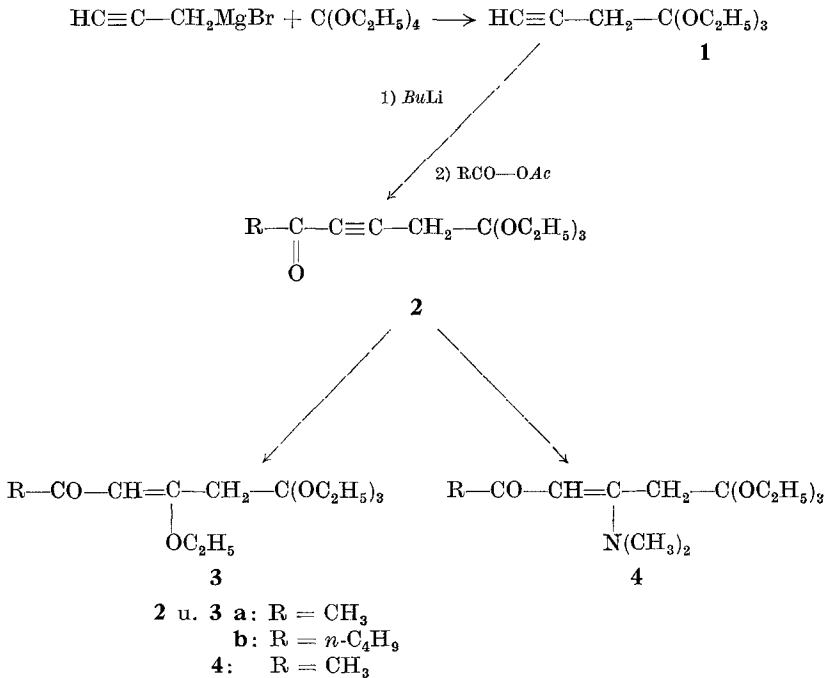
¹ 7. Mitt.: R. Finding, G. Zimmermann und U. Schmidt, Mh. **102**, 214 (1971).

² R. Finding und U. Schmidt, Angew. Chem. **82**, 482 (1970).

Tabelle 1. Zuordnung der NMR-Signale*

Verbindung	Proton	[ppm]	Int.	Mult.	J [Hz]
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ $\text{d} \qquad \qquad \text{c} \qquad \qquad \text{b} \quad \text{a}$	(1) a	1,17	9	t	7
	b	3,61	6	qu	7
	c	2,60	2	d	3
	d	1,88	1	t	3
$\text{CH}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ $\text{d} \quad \text{O} \qquad \qquad \text{c} \qquad \qquad \text{b} \quad \text{a}$	(2 a) a	1,19	9	t	7
	b	3,59	6	qu	7
	c	2,80	2	s	
	d	2,26	3	s	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ $\text{g} \quad \text{f} \quad \text{e} \quad \text{d} \quad \text{O} \qquad \qquad \text{c} \qquad \qquad \text{b} \quad \text{a}$	(2 b) a	1,20	9	t	7
	b	3,79	6	qu	7
	c	2,81	2	s	
	d	2,46	2	t	7
	e, f	1,0—1,9	4	m	
	g	0,94	3	t	7
$\text{CH}_3\text{CCH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ $\text{e} \quad \text{O} \quad \text{d} \quad \text{O} \quad \text{c} \qquad \qquad \text{b} \quad \text{a}$ $\qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{CH}_3$ $\qquad \qquad \qquad \text{f} \quad \text{g}$	(3 a) a	1,09	9	t	7
	b	3,52	6	qu	7
	c	3,28	2	s	
	d	5,30	1	s	
	e	2,03	3	s	
	f	3,82	2	qu	7
	g	1,33	3	t	7
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ $\text{h} \quad \text{g} \quad \text{f} \quad \text{e} \quad \text{O} \quad \text{d} \quad \text{O} \quad \text{c} \qquad \qquad \text{b} \quad \text{a}$ $\qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{CH}_3$ $\qquad \qquad \qquad \text{i} \quad \text{k}$	(3 b) a	1,09	9	t
b		3,55	6	qu	7
c		3,31	2	s	
d		5,31	1	s	
e		2,30	2	t	7
f, g		0,9—1,7	4	m	
h		0,92	3	t	7
i		3,80	2	qu	7
k		1,35	3	t	7
$\text{CH}_3\text{CCH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ $\text{e} \quad \text{O} \quad \text{d} \quad \text{N} \quad \text{c} \qquad \qquad \text{b} \quad \text{a}$ $\qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$ $\qquad \qquad \qquad \text{f} \quad \text{f}$		(4) a	1,08	9	t
	b	3,55	6	qu	7
	c	3,71	2	s	
	d	4,90	1	s	
	e	1,92	3	s	
	f	2,96	6	s	

* Lösungen in CCl_4 ; *TMS* als innerer Standard.



Experimenteller Teil

3-Butinsäure-orthotriäthylester (1)

Eine aus 38,7 g Propargylbromid in der üblichen Weise bereitete Propargylmagnesiumbromid-Lösung³ läßt man langsam in eine Lösung von 48 g Orthokohlensäuretetraäthylester in 80 cm³ absol. Äther bei — 30° eintropfen. Man läßt langsam erwärmen, wobei zwischen 25 und 30° eine exotherme Reaktion einsetzt, die man mit vorsichtigem Kühlen dämpft. Man versetzt mit gesätt. wäbr. NH₄Cl-Lösung, wäscht mit Wasser und trocknet. Aufarbeitung liefert 17,5 g **1**, Sdp.₁₀ 73—75°, n_{D}^{20} 1,4261.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64,49, H 9,74. Gef. C 64,68, H 9,95.

5-Oxo-3-hexinsäure-orthotriäthylester (2 a)

Einer Lösung aus 6,9 g **1** in 30 cm³ absol. Tetrahydrofuran und 60 cm³ absol. Äther, die bei — 60° mit einer äquivalenten Menge von *n*-Butyl-Li in Hexan metalliert wurde, läßt man bei — 60° in eine Lösung von 5 g Acetanhydrid in 50 cm³ absol. Äther langsam einlaufen. Man erwärmt auf Raumtemp., schüttelt mit gesätt. wäbr. NH₄Cl-Lösung durch, wäscht mit NaHCO₃-Lösung und trocknet. Bei der Aufarbeitung erhält man 4,0 g **2 a**, Sdp.₁₀ 132—135°, n_{D}^{20} 1,4510.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63,13, H 8,83. Gef. C 62,81, H 9,12.

³ M. Gaudemar, Ann. Chimie [13] **1**, 161 (1956).

5-Oxo-3-noninsäure-orthotriäthylester (2 b)

Aus 5,1 g n-Valeriansäure, 5 g Triäthylamin und 5,46 g Chlorameisensäureäthylester stellt man in 100 cm³ Petroläther in üblicher Weise das gemischte Anhydrid⁴ her. Man filtriert bei — 20° vom Et₃N · HCl unter Feuchtigkeitsschluß ab und tropft in diese Lösung bei — 50° C eine, wie oben beschrieben, aus 9,1 g **1** hergestellte Lösung des Li-Salzes ein. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 1 Stde. und arbeitet wie oben beschrieben auf. Ausb. 4,6 g **2 b**, Sdp.₁₀ 156—160° C.

C₁₅H₂₆O₄. Ber. C 66,63, H 9,69. Gef. C 65,97, H 9,52.

3-Äthoxy-5-oxo-3-hexensäure-orthotriäthylester (3 a)

2,3 g **2 a** tropft man langsam in eine auf — 5° C abgekühlte Lösung aus 0,23 g Na in 10 cm³ Äthanol unter Rühren ein. Nach 5 Min. bei 0° C läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch ½ Stde., verdünnt mit der 5fachen Menge Wasser und extrahiert mit Äther. Die äther. Lösung ergibt nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei der Destillation 1,25 g **3 a**, Sdp._{0,001} 60° C, n_D^{20} 1,4586.

C₁₄H₂₆O₅. Ber. C 61,29, H 9,55. Gef. C 61,00, H 9,50.

3-Äthoxy-5-oxo-3-nonensäure-orthotriäthylester (3 b)

Aus 1,7 g **2 b** erhält man, analog wie bei **3 a** beschrieben, 0,9 g **3 b**, Sdp._{0,001} 80° C, n_D^{20} 1,4624.

C₁₇H₃₂O₅. Ber. C 64,52, H 10,19. Gef. C 64,26, H 9,99.

3-Dimethylamino-5-oxo-3-hexensäure-orthotriäthylester (4)

Zu einer Lösung von 3 g **2 a** in 20 cm³ absol. Äther tropft man langsam bei — 10° eine Lösung von 2 g Dimethylamin in 10 cm³ absol. Äther. Man läßt über Nacht bei + 4° C stehen und gewinnt bei der Aufarbeitung durch Destillation 3,3 g **4**, Sdp._{0,001} 75° C, n_D^{20} 1,5003.

C₁₄H₂₇NO₄ Ber. C 61,51, H 9,96, N 5,12.
Gef. C 61,40, H 9,88, N 5,21.

⁴ N. F. Albertson, in: Org. Reactions **12**, 157 (1962).