

ALKYLIDENMELDRUMSÄUREN AUS GERADKETTIGEN ALDEHYDEN

P. Margaretha und O.E. Polansky

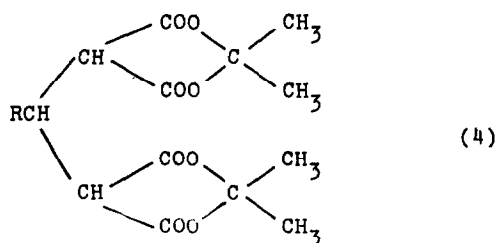
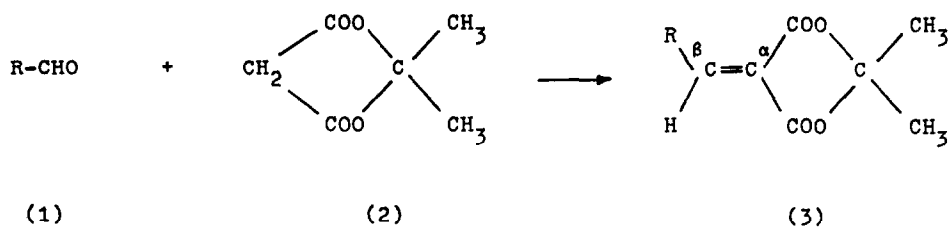
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr

und Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

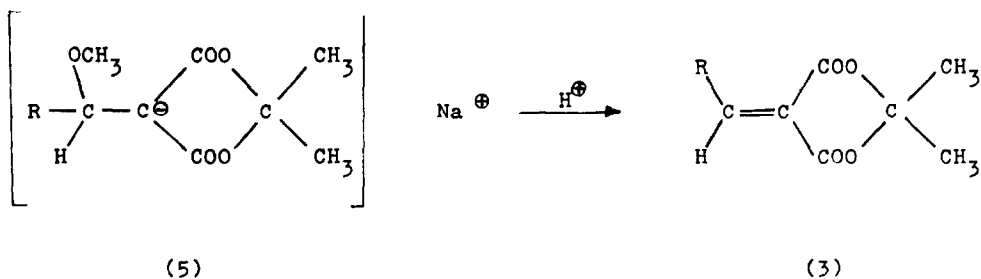
(Received in Germany 22 October 1969. received in UK for publication 7 November 1969)

Während die Methode von COPE ¹ ausgezeichnete Ergebnisse zur Darstellung von Verbindungen des Typs (3) aus Aldehyden (1) und Meldrumsäure (2) liefert ², wobei R einen aromatischen oder einen verzweigt-aliphatischen Rest darstellt, versagt sie vollkommen bei geradkettigen aliphatischen Aldehyden; hier wurden bislang nur harzige polymere Produkte erhalten.

Auch die Kondensation von Meldrumsäure und n-Butyraldehyd nach der Methode von FREIESLEBEN ³ mit Piperidin als Katalysator führte zu einem "Bis-Produkt" (4c, R = nC₃H₇), welches sich durch Michaeladdition von (2) an (3) gebildet haben kann.



Um die Möglichkeit einer Michaeladdition von Anfang an auszuschließen, genügt es, die C_β-Position in (3) durch eine Base vorübergehend zu blockieren. Da in methanolischer Lösung die stärkste existente Base CH₃O[⊖] ist, setzten wir das Natriumsalz der Meldrumsäure in wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur mit dem Aldehyd um, wobei sich das Na-Methylatsalz (5) bildet. Dieses liefert erwartungsgemäß⁴ beim Ansäuern unter Abspaltung von Methanol die gewünschte Verbindung (3).



Die Eigenschaften der so dargestellten Verbindungen (3) sind in Tab. 1 zusammengefaßt; alle weisen Lewisäurecharakter⁵ auf, die p_{K_L} -Werte⁵ sind dem der Isobutylidenmeldrumsäure (3d, R = (CH₃)₂CH-) sehr ähnlich. In den Massenspektren treten erwartungsgemäß keine Molekülpeaks sondern nur der Peak (M-15) auf, da ja das durch CH₃-Abspaltung gebildete Ion besonders resonanzstabilisiert ist. Die experimentell gefundenen C,H-Analysenwerte stimmen mit den berechneten ausgezeichnet überein.

Tabelle 1

	(3a) R = CH ₃	(3b) R = C ₂ H ₅	(3c) R = nC ₃ H ₇	(4c) R = nC ₃ H ₇
Ausbeute (% d. Th.)	85	89	95	70
Schmp. (°C)	51-53	38-41	33-36	117-118
Massenspektrum (M-15)	155	169	183	
<u>IR</u> (CH ₂ Cl ₂)				
ν _{C=O} (cm ⁻¹)	1763+1738	1768+1742	1765+1735	
ν _{C=C}	1632	1628	1625	
<u>NMR</u> (CDCl ₃)				
olef. Proton (ppm) (Multiplizität)	8,04 (4)	7,88 (3)	7,90 (3)	
<u>UV</u>				
CH ₃ OH log ε (nm)	14000 1300	15800	17000	
λ _{max}	261 296	226	230	
CH ₃ ONa log ε (nm)	17000	17300	15300	
λ _{max} (0,05 m)	262	262	262	
p_{K_L} (80 % MeOH)	6,3	6,0	6,1	

Experimenteller Teil: 5 g Na-Salz der Meldrumsäure in 50 ml abs. MeOH werden zu 5 ml frisch destilliertem Aldehyd in 20 ml abs. MeOH zugetropft, dann werden noch 5 ml Aldehyd zugegeben und 10 Minuten gerührt. Nach Entfernen des MeOH im Vakuum wird der Rückstand (5) in 50 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt; nun wird mit 1 n HCl angesäuert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert; der Rückstand wird im Kugelrohr bei 0,05 Torr und 90 - 115°C destilliert.

Literatur:

- 1) A.C. Cope: J. Amer. chem. Soc. 63, 3455 (1941)
- 2) P. Schuster, O.E. Polansky und F. Wessely: Mh. Chem. 95, 53 (1964)
- 3) W. Freiesleben: Angew. Chem. 75, 576 (1963)
- 4) G. Swoboda, J. Swoboda und F. Wessely: Mh. Chem., 95, 1283 (1964)
- 5) P. Schuster, O.E. Polansky und F. Wessely: Tetrahedron 1966, Suppl. 8, 463