

MICHAEL-ADDITION VON ω -ACETYLMALONESTERN AN α, β -UNGESÄTTIGTE ALDEHYDE

Helga Marschall[†], Friedrich Vogel und Peter Weyerstahl

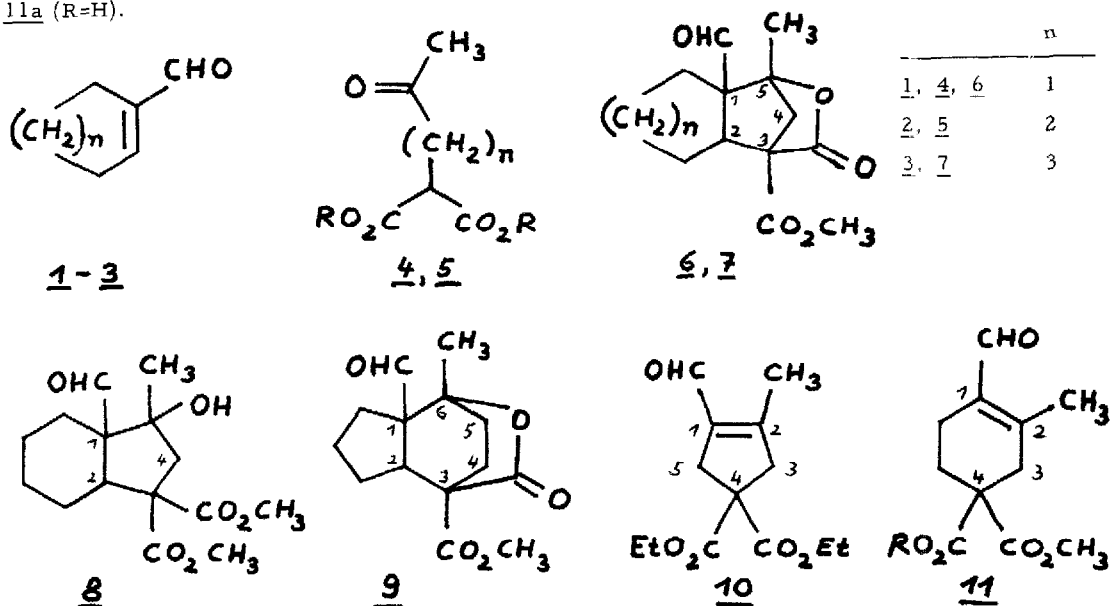
Institut für Organische Chemie, Techn. Univ. Berlin, D-1000 Berlin 12

(Received in Germany 25 October 1975; received in UK for publication 8 December 1975)

Die Michael-Addition an cyclische α, β -ungesättigte Aldehyde wurde bisher nicht untersucht, da diese Aldehyde schlecht zugänglich waren. Japanische Autoren¹⁾ publizierten kürzlich eine gute Methode zur Darstellung von Cycloalkenaldehyden wie z. B. 1 und 2. Wir wollten nun versuchen, durch Michael-Addition der ω -Acetylmalonester 4²⁾ und 5³⁾ an 1-3 und anschließende Aldolkondensation zu bicyclischen Systemen zu gelangen.

Setzt man 1-3 mit 4 ($R=CH_3$) in Gegenwart katalytischer Mengen $NaOCH_3$ um, so erhält man in Ausbeuten (nicht optimiert) zwischen 20 und 50% die tricyclischen Lactone 6 (aus 1) und 7 (aus 3) sowie den Hydroxyester 8 (aus 2). Überraschenderweise wird bei der intramolekularen Aldolreaktion das Carbanion am α -C-Atom des Aldehyds gebildet. Die Umsetzung von 1 mit 5 ($R=CH_3$) führt ebenso nach Michael-Addition, Aldol-Reaktion und Lactonisierung zu 9 (50% Ausb.).

Zu Vergleichszwecken haben wir Acrolein mit 4 ($R=C_2H_5$) bzw. 5 ($R=CH_3$) umgesetzt, hier ist die Eliminierung von Wasser gegenüber der Lactonisierung begünstigt und führt zu 10 bzw. 11a ($R=H$).



6: $C_{13}H_{16}O_5^4$, aus 1 und 4, Schmp. $86^\circ C$. - IR: 1780, 1730, 1710 cm^{-1} . - 1H -NMR: s 9.67 (CHO), s 3.78 (CO_2CH_3), t (br) 3.35 (HC-2), s 2.47 (H_2C-4), s 1.54 (CH_3). - ^{13}C -NMR: d 200.9 (CHO), s 172.3 (CO_2R), s 167.9 (Lacton-CO), s 89.5 (C-5), d 70.3 (C-1; long-range Kopplung mit CHO), s 60.7 (C-3), q 52.7 (OCH_3), d 50.4 (C-2), t 49.3 (C-4), q 16.3 (CH_3).

7: $C_{15}H_{20}O_5^4$, aus 3 und 4, Schmp. $127^\circ C$. - IR: 1790, 1735, 1720 cm^{-1} . - 1H -NMR: s 9.62 (CHO), s 3.80 (CO_2CH_3), dd (br), 3.37 (J=4+13 Hz, HC-2), AB-Spektrum 2.24, 2.15 (J=11 Hz, H_2C-4), s 1.51 (CH_3). - ^{13}C -NMR: d 203.4 (CHO), s 171.4 (CO_2R), s 167.8 (Lacton-CO), s 89.5 (C-5), d 64.5 (C-1), s 59.8 (C-3), q 52.6 (OCH_3), t 46.6 (C-4), d 44.8 (C-2), q 15.6 (CH_3).

8: $C_{15}H_{22}O_6^4$, aus 2 und 4, Schmp. $111^\circ C$. - IR: 3520, 1755, 1735, 1710 cm^{-1} . - 1H -NMR: s 10.19 (CHO), d (br), 3.98 (HC-2), s 3.75 (2 CO_2CH_3), d 3.10, d 2.17 (J=15 Hz, H_2C-4), s 1.32 (CH_3).

9: $C_{14}H_{18}O_5^4$, aus 1 und 5, Schmp. $112^\circ C$. - IR: 1750, 1730, 1715 cm^{-1} . - 1H -NMR: s 9.59 (CHO), s 3.70 (CO_2CH_3), dd 3.00 (J=8+10 Hz, HC-2), s 1.48 (CH_3). - ^{13}C -NMR: d 200.3 (CHO), s 170.4 (CO_2R), s 169.8 (Lacton-CO), s 83.0 (C-6), d 64.3 (C-1), s 53.5 (C-3), q 52.6 (OCH_3), d 45.0 (C-2), q 21.1 (CH_3).

10: $C_{13}H_{18}O_5^4$, aus Acrolein und 4, Sdp. $90-100^\circ C$ /0.03 Torr (Kugelrohr). - IR (CCl_4): 1740, 1680 cm^{-1} . - 1H -NMR (60 MHz): s 9.97 (CHO), q 4.21 (J=7 Hz, 2 CO_2CH_2), s (br), 3.22 (2 CH_2), s (br), 2.15 (CH_3), t 1.23 (J=7 Hz, 2 CH_3). - ^{13}C -NMR: d 187.2 (CHO), s 171.4 (CO_2R), s 157.7 (C-2), s 135.2 (C-1), t 61.9 (OCH_2), s 56.8 (C-4), t 47.7 (C-5), t 38.6 (C-3), q 14.0 (CH_3), q 13.9 (CH_3).

11a (R=H): $C_{11}H_{14}O_5^4$, aus Acrolein und 5, Schmp. $170^\circ C$ (Zers.). - IR: 3500-2400, 1750, 1730, 1630 cm^{-1} . - 1H -NMR (D_6 -DMSO): s 10.03 (CHO), s 3.63 (CO_2CH_3), s (br), 2.10 (CH_3).

11b (R= CH_3): $C_{12}H_{16}O_5^4$, aus 11a mit CH_2N_2 , Schmp. $81^\circ C$. - IR: 1750, 1730, 1660, 1640 cm^{-1} . - 1H -NMR: s 10.12 (CHO), s 3.70 (2 CO_2CH_3), s (br) 2.14 (CH_3). - ^{13}C -NMR: d 189.8 (CHO), s 171.5 (CO_2R), s 153.9 (C-2), s 130.7 (C-1), q 52.7 (OCH_3), s 52.5 (C-4), t 31.3 (C-3), q 18.0 (CH_3).

1) H. Taguchi, S. Tanaka, H. Yamamoto und H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1973, 2465

2) C. Mercier, A. R. Addas und P. Deslongchamps, Can. J. Chem. 50, 1882 (1972)

3) T. A. Spencer, M. D. Newton und S. W. Baldwin, J. Org. Chem. 29, 787 (1964)

4) C, H-Analysen und Massenspektren stimmen mit den angegebenen Summenformeln überein.

IR: KBr; PE 225. - NMR: $CDCl_3$, δ -Werte; 1H : Varian EM-390 und HA-100. - ^{13}C : CFT-90