

β,γ -UNGESÄTTIGTE CARBONYLVERBINDUNGEN, TEIL I
EIN EINFACHER WEG ZU ALKENYLMALONESTERN

K. Steinbeck⁺ und B. Osterwinter

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

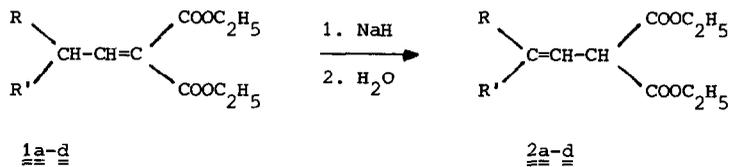
Ungesättigte Carbonylverbindungen sind wichtige Synthesebausteine in der organischen Chemie. Ihre α,β -ungesättigten Vertreter sind in großer Anzahl durch aldolartige Kondensation zugänglich, die γ,δ -ungesättigten z. B. durch Claisen- bzw. Oxa-Cope-Umlagerungen¹⁾ oder durch alkylierende Einführung eines Allylrestes. Der Zugang zu β,γ -ungesättigten Carbonylverbindungen ist relativ begrenzt, zumal häufig Umlagerung zu den thermodynamisch meist stabileren α,β -ungesättigten Isomeren auftritt²⁾. Seit längerem ist bekannt, daß sich in den Produkten von Aldolkondensationen in mehr und minder großen Anteilen das β,γ -ungesättigte Isomere befindet, z. B. enthält käufliches Mesityloxyd etwa 7 - 9 % des sog. " β -Isomeren". Des weiteren ist über die Alkylierung von α,β -ungesättigten Ketonen³⁾ und Alkyldenmalonestern⁴⁾ unter Bildung der α -alkylierten β,γ -ungesättigten Produkte berichtet worden⁵⁾. Wir möchten hier eine interessante Beobachtung bei der Knoevenagel-Kondensation^{6,7)} mit aliphatischen Aldehyden und ein einfaches Verfahren zur Isomerisierung der bei der Knoevenagel-Kondensation entstehenden Alkyldenmalonester 1 zu in 2-Stellung nicht weiter alkylierten Alkenylmalonestern 2 mitteilen⁸⁾.

Setzt man in der üblichen Art (unter Katalyse von Piperidin und Essigsäure)⁹⁾ n-Butanal bzw. 3-Methylbutanal mit Malonester um, so enthalten die entstehenden Produkte neben den normalen Alkyldenmalonestern 1a bzw. 1c noch ca. 25 - 30 % 2a bzw. 18 - 20 % 2c, die sehr einfach im ¹H-NMR durch die Signale für die olefinischen Protonen bei 5.60 ppm zu erkennen sind. Die olefinischen Protonen der α,β -ungesättigten Isomeren erscheinen bei wesentlich tieferem Feld (s. Tab.). Im Falle des 2-Methylbutanals und des Cyclohexancarbaldehyds entstehen 1b bzw. 1d isomerenfrei. Wir überführten die Produkte der Knoevenagel-Kondensation mit äquivalenten Mengen NaH in Tetrahydrofuran in die Anionen, die wir unter kinetisch kontrollierten Bedingungen mit wäßriger Borsäure zu den Alkenylmalonestern 2a-d hydrolysierten. 2a-d enthielten keine α,β -ungesättigten Isomeren mehr. Die Ausbeuten an isolierten Produkten liegen bei 40 - 80 %. Es verbleibt ein höhermolekularer Rückstand, dessen Bildung durch intermolekulare Kondensation der Anionen erklärt wird.

Im Falle von 2a wurde die E-Konfiguration durch Bestimmung der Kopplungskonstante im 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum mit 15.7 Hz (typische trans-Kopplung) sichergestellt¹⁰⁾.

Herrn Prof. Dr. H. Stetter spreche ich für die Förderung dieser Arbeit und die in jeder Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank aus.

Tabelle:



	R	R'	$\overset{1}{\text{H-NMR}}^{\text{a)}$ $\underline{\underline{1}} \quad \delta_{\text{olef. H}}$	$\overset{1}{\text{H-NMR}}^{\text{a)}$ $\underline{\underline{2}} \quad \delta_{\text{olef. H}}$
<u>a</u>	C ₂ H ₅	H	6.88 (t)	5.6 (m)
<u>b</u>	CH ₃	CH ₃	6.7 (d)	5.43 (d) ^{b)}
<u>c</u>	i-C ₃ H ₇	H	6.9 (t)	5.6 (m)
<u>d</u>	-(CH ₂) ₅ -		6.74 (d)	5.42 (d) ^{b)}

a) 60 MHz-Spektren in CDCl₃, b) zusätzliche allylische Kopplungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Suspension von 0.25 mol NaH (55 %ige Suspension in Weißöl) in 200 ml abs. Tetrahydrofuran werden unter Schutzgas (N₂) bei 25 °C 0.2 mol 1 getropft. Nach 1 h erwärmt man bis zur Beendigung der H₂-Entwicklung auf 40 °C (ca. 18 h). Anschließend wird in eine kalte (0-5 °C), schnell gerührte Lösung von 80 g Borsäure in 900 ml Wasser getropft, mit Ether extrahiert, die Etherphase neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und fraktioniert destilliert.

Literatur:

- G. B. Bennett, *Synthesis* 9, 589 (1977)
- A. J. Hubert u. H. Reimlinger, *Synthesis* 1, 97 (1969), 2, 405 (1970)
- J. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956, 1392
- A. C. Cope et al., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2644 (1938), 62, 441, 3319 (1940); 63, 1843, 1852 (1941)
- Über ein Modell zur Reaktion derartiger ambidenter Anionen, siehe R. Gompper u. H. Wagner, *Angew. Chem.* 88, 389 (1976), *Angew. Chem. Int. Ed.* 15, 321 (1976)
- G. Jones, *Organic Reactions*, Vol. 15, 204, J. Wiley, New York 1967
- J. Mathieu u. J. Weill-Raynal, *Formation of C-C-Bonds*, Vol. II, 513 ff, Thieme, Stuttgart 1975
- 2-Alkyl-2-vinylmalonester sind aus Acetylen zugänglich: M. Seefelder, *Liebigs Ann. Chem.* 652, 107 (1962)
- Organikum, S. 573, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wiss., Berlin 1976
- Herrn Dr. J. Runsink sei für die Aufnahme und die Hilfe bei der Auswertung des NMR-Spektrums gedankt.

(Received in Germany 21 December 1978)