

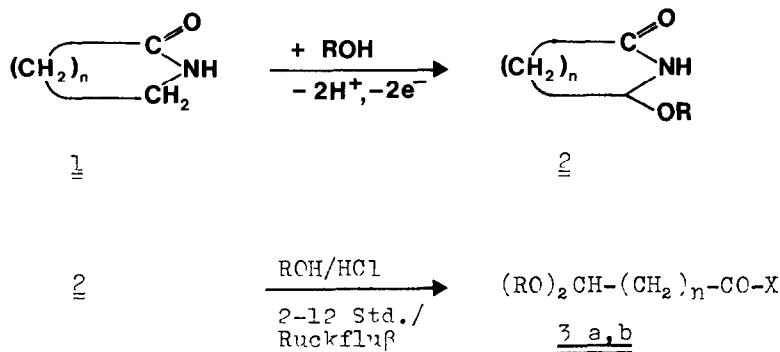
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON  $\omega,\omega$ -DIALKOXYCARBONSAEUREESTERN UND -AMIDEN

Klaus Warnung<sup>X</sup> und Michael Mitzlaff

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, D 6230 Frankfurt (Main) 80

Esters and amides of  $\omega,\omega$ -dialkoxy carboxylic acids are synthesized by acidic alcoholysis of electrochemically prepared  $\omega$ -alkoxy lactams.  $\omega$ -Formylcarbonsaeureester und -amide sowie die sich davon ableitenden Acetale 3 a,b sind wertvolle bifunktionelle Zwischenprodukte, z.B. für die Synthese von Prostaglandinen, Pheromonen, von Biotin und von Antioxidantien. Die bisher beschriebenen Verfahren zu ihrer Herstellung liefern jedoch nur schlechte Ausbeuten<sup>1-3)</sup> oder erfordern den Einsatz von teuren Reagenzien und Ausgangsmaterialien. Diese Nachteile werden durch eine neuartige einfache Zwei-Stufen-Synthese überwunden<sup>5)</sup>.

Ausgangsmaterial hierfür ist ein technisch leicht zugängliches Lactam 1 das in Analogie zu einem von uns bereits früher beschriebenen Verfahren<sup>6)</sup> elektrochemisch in  $\omega$ -Position alkoxyliert wird<sup>7)</sup> (Ausb. 50-90 % d.Th.). Die auf diese Weise einfach und billig zugänglichen  $\omega$ -Alkoxy lactame 2 werden in Gegenwart einer katalytischen Menge (ca. 5 Mol-%) Halogenwasserstoff (bes. HCl) in alkoholischer Lösung zu  $\omega,\omega$ -Dialkoxy-carbonsaeure-amiden 3 a mit einer mindestens molaren Menge Halogenwasserstoff hingegen zu  $\omega,\omega$ -Dialkoxy-carbonsaeureestern 3 b umgesetzt.



n=2-10

R = (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, bes. CH<sub>3</sub>

(3a): X=NH<sub>2</sub>, (3b): X=OR

Zur Vermeidung von Umesterungen bzw. Umacetalisierungen benutzt man bei der Ringöffnung vorzugsweise denjenigen Alkohol als Lösungsmittel und Reaktionspartner, der auch bei der elektrochemischen Alkoxylierung eingesetzt wurde.

Den Halogenwasserstoff - Chlorwasserstoff ist bevorzugt - leitet man entweder als Gas in die alkoholische Lösung des  $\omega$ -Alkoxy lactams 2 ein, oder man fñhrt ihn als eine Lösung im jeweiligen Alkohol hinzu.

Anschließend wird die Ringöffnungsreaktion bei der Siedetemperatur des Alkohols durchgeführt. Nach 2-12-stündiger Reaktion werden die Ansätze mit Natriumalkoholat neutralisiert und im Vakuum destilliert. Die erzielten Ausbeuten betragen 50-75 % d.Th., bezogen auf die eingesetzte Menge an 2.

R	n	X	Ausb.	Sdp. (°C/mmHg)	Schmp.	$n_D^{20}$	Lit.
CH <sub>3</sub>	4	NH <sub>2</sub>	75 %	120/0.02	57°C	-	8)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52 %	48/0.05	-	1.4227	9)
CH <sub>3</sub>	3	OCH <sub>3</sub>	60 %	34/0.01	-	1.4213	4)
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50 %	120/0.05	-	1.4351	-
CH <sub>3</sub>	4	OCH <sub>3</sub>	69 %	72/0.2	-	1.4260	10)
CH <sub>3</sub>	10	OCH <sub>3</sub>	51 %	120/0.05	-	1.4372	11)

Die Strukturen wurden jeweils durch NMR- und Massenspektroskopie gesichert. Die neue Verbindung ergab eine korrekte Elementaranalyse.

### Bibliographie

- 1) Yu. N. Yur'ev, V. K. Tsyskovskii, S. D. Razumovskii, L. V. Berezova, G. V. Broi-Karre, N. D. Gil'chenok, E. S. Zelikman und N. L. Melamud, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 43, 627 (1970) [C.A. 73, 65648 u (1970)]
- 2) V. N. Odinkov, A. I. Odinkova und G. A. Tolstikov, Zh. Org. Khim. 9, 671 (1973) [C. A. 79, 31536 q (1973)]
- 3) Bayer AG (Erf. H. Waldmann, W. Schwerdtel u. W. Swodenk), D.O.S. 2 252 780 (27. Okt. 1972) [C.A. 81, 25108 b (1974)]
- 4) J.R. Hazen, J. Org. Chem. 35, 973 (1970)
- 5) Hoechst AG (Erf. K. Warning und M. Mitzlaff), D.O.S. 2 709 995 (8. März 1977)
- 6) M. Mitzlaff, K. Warning und H. Jensen, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1713
- 7) M. Mitzlaff, K. Warning und H. Rehling, Tetrahedron Lett. (1979)
- 8) R. Lukeš<sup>v</sup> und J. Kovař<sup>v</sup>, Chem. Listy 50, 272 (1956) [C.A. 50, 7795 f (1956)]
- 9) A. Wohl und H. Schweitzer, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 893 (1906)
- 10) C. D. Hurd und W. H. Saunders jr., J. Am. Chem. Soc. 74, 5324 (1952)
- 11) D. E. Anders, E.H. Pryde und J.C. Cowan, J. Am. Oil Chem. Soc. 42, 236 (1965)

(Received in Germany 23 January 1979)