

Synthesen mit phosphororganischen Verbindungen, II¹⁾

PO-Aktivierte Alkoxyolefinierung

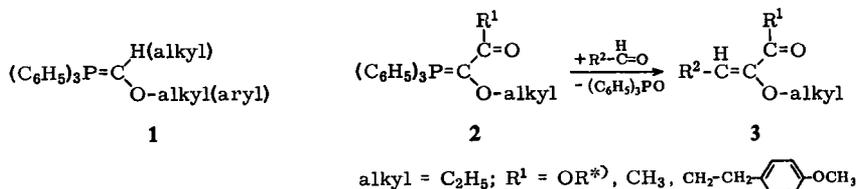
von *Wolfgang Grell* und *Hans Machleidt*

Aus den Forschungslaboratorien der Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß

Eingegangen am 23. April 1966

Enoläther von α -Ketocarbonsäureestern, α -Ketocarbonsäureamiden, 1,2-Diketonen und Phenylketonen werden durch „PO-aktivierte Alkoxyolefinierung“ von Aldehyden und Ketonen synthetisiert.

α -Alkoxy- und α -Aroxy-ylide vom Typ 1 setzen sich mit Aldehyden und Ketonen zu Enoläthern um²⁻⁶⁾. Weniger nucleophile Alkoxy-ylide vom Typ 2 reagieren mit *Aldehyden* zu den Enoläthern 3 von 1,2-Diketoverbindungen^{7, 8)}. Sie verhalten sich aber *Ketonen* gegen-



über ähnlich reaktionsträge wie die entsprechenden Ylide ohne α -Alkoxygruppe^{9, 10)}. Bei der Reaktion des Ylids 2 (R¹ = OR; alkyl = R) mit Cyclohexanon läßt sich nur eine Spur des α -Cyclohexylden-äthoxyessigesters **10h** gaschromatographisch nachweisen. Das gleiche Ylid olefiniert aber Oxalsäurediäthylester, der eine reaktionsfähige Ester-carbonylgruppe besitzt, zu 2,3-Diäthoxy-fumarsäurediäthylester **10m** (Ausbeute 17%¹⁾).

Versuche zur Synthese von Alkoxyolefinen nach dem Prinzip der PO-aktivierten Olefinierung verliefen mit dem Carbanion des Methoxymethylphosphonesters **4** negativ⁵⁾. Mit

*) In der ganzen Arbeit: R = alkyl C₂H₅.

1) I. Mitteilung: *W. Grell* und *H. Machleidt*, Liebigs Ann. Chem. **613**, 134 (1966).

2) *S. G. Levine*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6150 (1958).

3) *G. Wittig* und *E. Knauss*, Angew. Chem. **71**, 127 (1959).

4) *G. Wittig* und *M. Schlosser*, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

5) *G. Wittig*, *W. Böll* und *K. H. Krück*, Chem. Ber. **95**, 2514 (1962).

6) *D. R. Coulson*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3323.

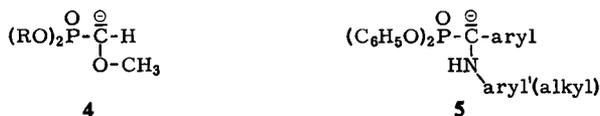
7) *M. Engelhardt*, *H. Plieninger* und *P. Schreiber*, Chem. Ber. **97**, 1713 (1964).

8) *E. Zbiral*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1483.

9) Vgl. *S. Trippett* und *D. M. Walker*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1266.

10) Vgl. *G. Fodor* und *J. Tömösközi*, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 579.

Erfolg ließen sich dagegen Carbanionen von Aminomethylphosphonestern des Typs 5 zur Olefinierung von Aldehyden und von Nitrosobenzol heranziehen¹¹⁾.



Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von Enoläthern aus Aldehyden und Ketonen mit Hilfe von α -Alkoxymethylphosphonestern 7, die einen elektronenziehenden, mesomeriefähigen α -Substituenten A besitzen. Solche Phosphonester sind aus den entsprechenden α -Halogenäthern 6*) durch Arbusow-Reaktion mit Triäthylphosphit¹²⁾ (s. Tabelle 1) und durch Reaktion mit Natriumdiäthylphosphit¹²⁾ darstellbar.

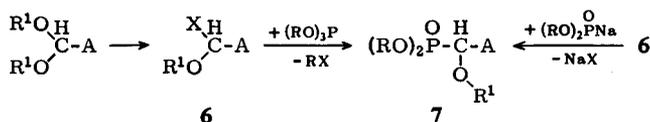


Tabelle 1. α -Alkoxymethylphosphonester 7 (aus 6 durch Arbusow-Reaktion)

Nr.	R ¹	A	Ausbeute	X
7a	C ₂ H ₅	CO ₂ R	83 %; (43 % ^{a)})	Cl
b	C ₂ H ₅	CONH ₂	61	Cl
c	C ₂ H ₅	CONH—CH ₂ R	58	Cl
d	C ₂ H ₅	CON 	66	Cl
e	CH ₃	COCH ₃	70	Br
f	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	87	Cl

a) Aus 6a mit Natriumdiäthylphosphit.

Triäthylphosphit greift Bromaceton bei 150° zu je ca. 50 % an der C—Br-Bindung (Arbusow-Reaktion) und an der C=O-Gruppe (Perkov-Reaktion) an¹³⁾. 1-Brom-1-methoxy-aceton 6e reagiert mit Triäthylphosphit bei 120—140° dagegen nur im Sinne einer Arbusow-Reaktion,

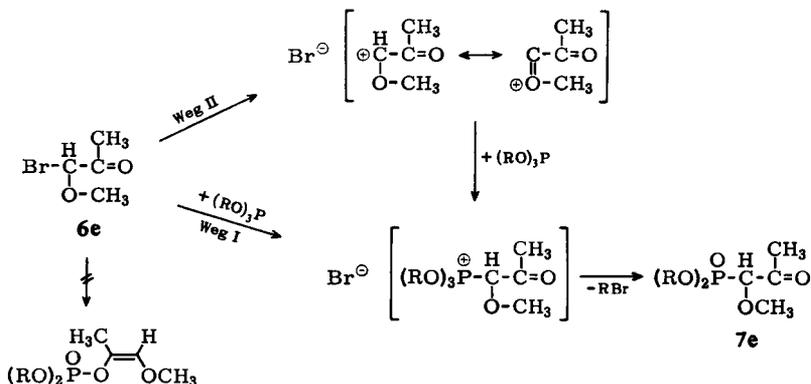
*) Die Synthese des Halogenacetals 6 (A = CN, X = Cl oder Br) aus Diäthoxyacetonitril gelang nicht.

11) H. Zimmer und J. P. Bercz, Liebigs Ann. Chem. **686**, 107 (1965).

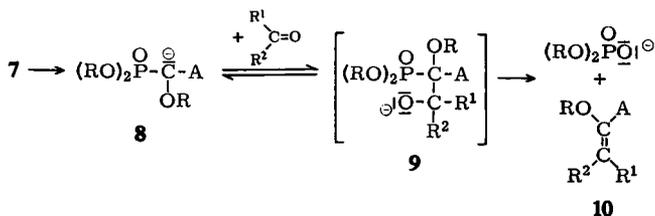
12) Vgl. V. S. Abramov, E. V. Sergeeva und J. V. Chelpanova, [J. allg. Chem.] **14**, 1030 (1944) [C. A. **41**, 700 (1947)].

13) ^{13a)} N. Kreutzkamp und H. Kayser, Chem. Ber. **89**, 1614 (1956). — ^{13b)} A. N. Pudovik und V. P. Avery'Anova, [J. allg. Chem.] **26**, 1426 (1956) [C. A. **50**, 14512 (1956)]. — ^{13c)} Vgl. F. W. Lichtenthaler, Chem. Reviews **61**, 607 (1961).

was wegen der großen Reaktivität des Halogens in α -Halogenäthern¹⁴⁾ verständlich erscheint. Ob das als Zwischenstufe zu formulierende Phosphoniumbromid¹²⁾ direkt (Weg I) oder in zwei Reaktionsschritten (Weg II)¹⁵⁾ gebildet wird, bleibt vorerst ungeklärt.



Die Alkoxyethylphosphonester **7** bilden mit Basen (H^\ominus , RO^\ominus) in organischen Lösungsmitteln (Äther, Dimethylformamid, Äthanol) Carbanionen (**8**). Während das Carbanion **4** des Methoxymethylphosphonesters offensichtlich zerfällt, bevor es sich an eine Carbonylgruppe addieren kann⁵⁾, sind die Carbanionen **8** durch Mesomerie mit der Gruppe A stabilisiert. Sie addieren sich an eine Aldehyd-, Keton- oder Ester-carbonylgruppe unter Bildung eines Adduktes **9**, das nach dem Mechanismus der PO-aktivierten Olefinierung¹⁶⁾ in Enoläther **10** und Diäthylphosphat-Anion zerfällt. —



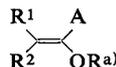
Mit Hilfe dieser PO-aktivierten Alkoxyolefinierung ließen sich *Enoläther* **10** von α -Ketoestern, von α -Ketocarbonsäureamiden, von 1,2-Diketonen und von Phenylketonen darstellen (s. Tab. 2).

14) Übersicht bei H. Gross, Z. Chem. **4**, 401 (1964).

15) 15a) H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 248 (1941); Angew. Chem. **60**, 246 (1948). — 15b) R. Leimu und P. Salomaa, Acta chem. scand. **1**, 353 (1947). — 15c) P. Salomaa, Ann. Univ. Turkuensis A **14**, 109 (1953) [C. A. **50**, 7553 (1956)].

16) L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 61 (1958); L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel und V. G. Toscano, ebenda **95**, 581 (1962).

Tabelle 2. Dargestellte Enoläther 10

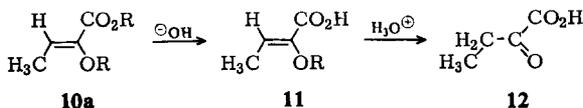


Verb. Nr.	R ¹	Struktur (A = CO ₂ R) R ²	Ausbeute	Verb. Nr.	R ¹	R ²	A	Ausbeute
10a ¹⁷⁾	H	CH ₃	31 %	10k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ R	27 %
b	H	CH(CH ₃) ₂	54b)	l	CO ₂ R	CH ₃	CO ₂ R	35
c	H		76	m ¹⁾	CO ₂ R	OR	CO ₂ R	37
d ¹⁸⁾	H	C ₆ H ₅	77c) 36d)	n	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	CO ₂ R	70
e	H	C ₆ H ₅ CH=CH	54	p	H	C ₆ H ₅	CONH ₂	57
f ¹⁹⁾	CH ₃	CH ₃	28	q	H	C ₆ H ₅	CONHCH ₂ R	27
g	CH ₃		61	r	-(CH ₂) ₅ -		CON 	58
h	-(CH ₂) ₅ -		54e)	s	H	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CO ₂ CH ₃	COCH ₃	40f)
i	C ₆ H ₅	CH ₃	58	t	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	49

a) R = C₂H₅ (in dieser ganzen Arbeit). — b) Mit Triäthylphosphat etwas verunreinigt. — c) In Dimethylformamid. — d) In Äthanol. — e) Bei der Umsetzung des Ylids 2 mit Cyclohexanon wurde nur eine Spur 10h nachgewiesen. — f) Methyläther, Rohprodukt.

In Abwesenheit einer additionsfähigen Ketoverbindung und besonders bei längerem Erhitzen gehen die Carbanionen 8 Zerfallsreaktionen ein, über die zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden soll. Um zu erfahren, ob sich der 2.3-Diäthoxy-fumarsäurediäthylester 10m durch Olefinierung oder durch einen irgendwie gearteten Zerfall des Carbanions 8a gebildet hatte, wurde C¹⁴-markierter Oxalsäurediäthylester mit 8a umgesetzt. In zwei Versuchen besaß 10m praktisch die gleiche (98 %) molare spezifische Aktivität wie der eingesetzte Oxalester *). 2.3-Diäthoxy-fumarsäurediäthylester 10m bildet sich aus dem Carbanion 8a in Gegenwart von Oxalester also ausschließlich durch PO-aktivierte Olefinierung.

Alkalische Verseifung des Enoläther-esters 10a führt zur Enoläther-carbonsäure 11²⁰⁾, die zur α -Ketosäure 12 hydrolysierbar ist^{20, 21)}. — Reduktion des Enoläther-



*) Diese Versuche wurden von den Herren Dr. E. Schraven und Dr. G. Beisenherz (Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach) ausgeführt, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

17) J. Monin, *Helv. chim. Acta* **40**, 1983 (1957).

18) T. Gröger und E. Waldmann, *Mh. Chem.* **89**, 370 (1958).

19) L. N. Owen und M. U. S. Sultanbawa, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 3089.

20) L. N. Owen, *J. chem. Soc. [London]* **1945**, 388.

21) L. Claisen und E. Moritz, *Chem. Ber.* **13**, 2121 (1880).

α -Alkoxymethylenphosphonester 7

Diäthylphosphono-äthoxyessigsäureäthylester (7a). — *Chlor-äthoxyessigsäureäthylester (6a)* wurde in 86-proz. Ausbeute aus *Diäthoxyessigester* mit PCl_5^{23} und in 54-proz. Ausbeute durch Zutropfen von $SOCl_2$ (1 Äquiv.) zu *Hydroxy-äthoxyessigester*^{7,24} bei 80° erhalten. — a) 583 g (3.5 Mol) **6a** und 583 g (3.5 Mol) *Triäthylphosphit* wurden 5 Stdn. in einem Bad von 150° erhitzt. Destillation über eine 60-cm-Füllkörperkolonne ergab 781 g (83%) gaschromatographisch einheitliches **7a** vom Sdp._{0.01} 92–95°. — *IR-Spektrum*: 1735–40 (C=O), 1145 (C—O—C) sowie bei 1025 (Schulter 1040) und 975 cm⁻¹ (Diäthylphosphono-Gruppe). — *NMR-Spektrum*: $\tau = 5.77, 5.80$ und 5.92 (q); 5.82 (d, $J = 20$ Hz) mit zus. 7 H; 6.39 (q, zusätzlich mit $J = 1.5$ Hz aufgespalten), $8.69, 8.72$ und 8.78 (t) im Verhältnis 1.9:12.1;

$C_{10}H_{21}O_6P$ (268.3) Ber. C 44.78 H 7.89 P 11.55 Gef. C 44.75 H 8.02 P 11.20

b) 16.7 g (0.1 Mol) **6a** wurden zu einer Suspension von *Natriumdiäthylphosphit* aus 0.1 Mol *NaH* und 0.1 Mol *Diäthylphosphit* in 150 ccm absol. Äther, so zugetropft, daß der Äther lebhaft siedete. Anschließend wurde noch 30 Min. gekocht. Nach Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, mit 2*n* HCl neutralisiert und mehrfach ausgeäthert. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen i. Vak. blieb ein Rückstand (20 g), aus dem durch Destillation 10.6 g (43%) **7a** vom Sdp._{0.1} 90–94° und eine hochsiedende Fraktion (3.1 g) vom Sdp._{0.1} 124–126° erhalten wurden. In **7a** waren gaschromatographisch geringe Mengen von 6 leichter flüchtigen Substanzen zu finden.

Diäthylphosphono-äthoxyessigsäureamid (7b). — 96 g (0.65 Mol) *Diäthoxyessigsäureamid*²⁵ wurden mit 108 g (1.37 Mol) *Acetylchlorid* und 2 ccm $SOCl_2$ 30 Min. auf 55° erhitzt und 24 Stdn. bei 20° belassen. Nach Eindampfen bei 60°/12 Torr wurde 2mal mit absol. Äther digeriert, dann 30 Min. bei 60°/12 Torr getrocknet. Das so erhaltene rohe Chloräthoxyacetamid **6b** (89.6 g) wurde mit 120 g (0.72 Mol) *Triäthylphosphit* auf 80°, und nach Abklingen der heftigen Äthylchloridentwicklung noch 1 Stde. auf 140° erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit absol. Äther gewaschen und bei 20°/0.01 Torr getrocknet. 95.7 g (61%) **7b** vom Schmp. 90–94°. — *IR-Spektrum*: 3502, 3477 und 3390 (NH_2), 1685 cm⁻¹ (C=O). — *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): $\tau = 3.29$ (s) 1.8 H; 5.70 (q); 5.83 (q); 5.89 (d, $J = 17.5$ Hz) mit zus. 5.2 H; 6.25 (q); 8.68 (t); 8.75 (t) im Verhältnis 2 : 8.9.

$C_8H_{18}NO_5P$ (239.2) Ber. C 40.35 H 7.59 P 12.95 Gef. C 40.70 H 7.67 P 12.23

Diäthylphosphono-äthoxyessigsäure-propylamid (7c). — 257 g (1.36 Mol) *Diäthoxyessigsäure-propylamid* (in 69-proz. Ausbeute aus *Diäthoxyessigester* gewonnen²⁶) wurden mit 236 g (3.0 Mol) techn. *Acetylchlorid* und 2.7 ccm techn. $SOCl_2$ 45 Min. bei 50–60° gerührt und 2 Tage bei 20° aufbewahrt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand (246 g) mit 226 g (1.36 Mol) *Triäthylphosphit* versetzt. Äthylchlorid-Entwicklung und Temperaturanstieg auf 80° binnen 45 Min. Es wurde dann 1.5 Stdn. bei 100–140° gerührt und destilliert. 227 g (58%) **7c** vom Sdp._{0.1} 115°–120°. — *IR*: 3420 (N—H) und 1675 cm⁻¹ (C=O). — *NMR*: Triplet bei $\tau = 2.70$ (0.84 H); 2 Quadrupletts 5.78, 5.91 sowie ein Dublett ($J = 17.5$ Hz) 5.89

²³) B. Mylo, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3211 (1911).

²⁴) E. Blaise und L. Picard, Bull. Soc. chim. France [4] **11**, 540 (1912).

²⁵) S. M. McElvain und R. L. Clarke, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2661 (1947).

²⁶) Analog H. Scheibler, W. Beiser, H. Cobler und A. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1507 (1934).

(4.96 H); Quadruplett ($J = 6.5$ Hz, 1.99 H) 6.79; Multipllett 8.0–8.9 sowie Triplets 8.69 und 8.76 mit 11.25 H; Triplett 9.09 (2.87 H).

$C_{11}H_{24}NO_5P$ (281.3) Ber. C 46.97 H 8.60 P 11.01 Gef. C 46.80 H 8.65 P 10.50

Diäthylphosphono-äthoxyessigsäuremorpholid (7d). — 605 g (2.84 Mol) *Diäthoxyessigsäuremorpholid* (in 93-proz. Ausbeute erhalten durch Erhitzen von *Diäthoxyessigester* mit 4 Äquivv. *Morpholin* unter Abdestillieren des Äthanols²⁷⁾) wurden zusammen mit 492 g (6.25 Mol) techn. *Acetylchlorid* und 14.8 ccm techn. $SOCl_2$ 40 Min. auf 60° erhitzt und 2 Tage bei 20° belassen. Nach Eindampfen bei 60°/12 Torr wurde der Rückstand mit 470 g (2.84 Mol) *Triäthylphosphit* langsam bis auf 150° und bei dieser Temperatur 1 Stde. erhitzt. Die Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen ergab 579 g (66%) **7d** vom Sdp._{0.01} 120–126°, das im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel; $CHCl_3/1.2$ -Dimethoxy-äthan = 2/1) einheitlich war. — *IR*: 1630 (Schulter 1650) cm^{-1} (C=O). — *NMR*: Dublett ($J = 19$ Hz) bei $\tau = 5.68$ sowie Multiplets 5.6–6.65 mit breitem Peak bei 6.39 mit 15.1 H; Triplets 8.70 und 8.79 mit 8.9 H.

$C_{12}H_{24}NO_6P$ (309.3) Ber. C 46.63 H 7.82 P 10.01 Gef. C 46.25 H 7.89 P 9.59

1-Diäthylphosphono-1-methoxy-aceton (7e). — Zu 118.1 g (1 Mol) *1.1-Dimethoxy-aceton* wurden bei max. 60° (Innentemp.) 123 g (1 Mol) frisch destilliertes *Acetylbromid* getropft. Danach wurde 1 Stde. bei 60° gerührt und destilliert: 122.5 g (73%) gelbliches *1-Brom-1-methoxy-aceton (6e)* vom Sdp.₁₂ 53–56°.

$C_4H_7BrO_2$ (167.0) Ber. C 28.78 H 4.23 Gef. C 29.50 H 4.39

Bei Verwendung von Acetylchlorid statt Acetylbromid wurde nicht das gewünschte 1-Chlor-1-methoxy-aceton erhalten.

122.5 g (0.73 Mol) **6e** wurden tropfenweise mit 121.2 g (0.73 Mol) *Triäthylphosphit* versetzt. Dann wurde 1 Stde. bei 120° und 1 Stde. bei 140° Äthylbromid abdestilliert. Die Destillation des Rohproduktes ergab 114.5 g (70%) gaschromatographisch einheitliches **7e** vom Sdp._{0.005} 65–70°. — *IR*: 1720 (C=O), 1110 (C–O–C) sowie 1025 (Schulter 1050) und 975 cm^{-1} (für die Diäthylphosphono-Gruppe). — *NMR*: 2 Quadruplets bei $\tau = 5.81$ und 5.95 sowie ein Dublett ($J = 19$ Hz) 5.91 mit 5.12 H; Singulets 6.52 (2.96 H) und $\tau = 7.80$ (2.87 H); Triplett 8.70 (6.05 H).

$C_8H_{17}O_5P$ (224.2) Ber. C 42.86 H 7.64 P 13.82 Gef. C 42.75 H 7.92 P 13.72

Äthoxybenzylphosphonsäurediäthylester (7f). — 150 g (0.83 Mol) *Benzaldehyd-diäthylacetal*, 143 g (1.82 Mol) *Acetylchlorid* und 2 ccm $SOCl_2$ wurden 5 Stdn. bei 55° gerührt. Durch Destillation wurden 132 g (93%) *Äthyl-chlorbenzyl-äther*²⁸⁾ (**6f**) vom Sdp._{0.01} 47 bis 50° erhalten. — 132 g (0.77 Mol) **6f** wurden mit 128 g (0.77 Mol) *Triäthylphosphit* (stark exotherme Reaktion) versetzt und bis zum Ende der Äthylchloridentwicklung (ca. 2 Stdn.) bei 120° gerührt. Die Destillation lieferte 183 g (87%) **7f** vom Sdp._{0.01} 110–112°. — *IR*: 1100 (C–O–C) sowie 1050/1030 und 973 cm^{-1} (Diäthylphosphonogruppe). — *NMR*: Multipllett bei $\tau = 2.5$ –2.9 (4.86 H); Dublett ($J = 15.5$ Hz; 0.96 H) 5.52; Multipllett 5.8 bis 6.45 (3.90 H); Quadruplett 6.53 (2.24 H) sowie Triplets 8.83 und 8.86 mit 9.06 H.

$C_{13}H_{21}O_4P$ (272.3) Ber. C 57.35 H 7.78 P 11.38 Gef. C 57.10 H 8.17 P 11.03

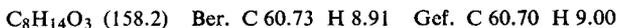
²⁷⁾ Vgl. A. Wohl und M. Lange, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3612 (1908).

²⁸⁾ Vgl. F. Straus und H. Heinze, Liebigs Ann. Chem. **493**, 191 (1932), und zwar S. 203.

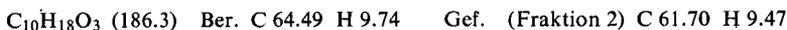
Versuche zur Synthese von Chlor-(oder Brom-)äthoxy-acetonitril aus Diäthoxyacetonitril²⁹⁾ mit Acetylchlorid/SOCl₂, Benzoylchlorid, Trichloracetylchlorid/SOCl₂, PCl₃ oder Acetyl-bromid verliefen negativ.

Olefinierung zu Enoläthern 10

2-Äthoxy-crotonsäureäthylester (**10a**). — 20 g (0.5 Mol) 60-proz. NaH (als Ölsuspension) wurden mit absol. Äther ölfrei gewaschen, in 500 ccm absol. Dioxan suspendiert und bei 50–60° tropfenweise mit 134.2 g (0.5 Mol) **7a** versetzt (starke Schaumbildung). 30 Minuten danach wurde auf 20° abgekühlt und 44.1 g (1 Mol) Acetaldehyd langsam zugetropft. Es schied sich ein brauner Sirup ab. Nach 30 Min. bei 50° wurde abgekühlt, mit 500 ccm Wasser versetzt und mehrfach ausgeäthert. Die Extrakte wurden getrocknet, i. Vak. eingedampft und grob destilliert: 62 g (**10a** + Triäthylphosphat) vom Sdp.₁₂ 30–100°. Die Feindestillation über eine 120-cm-Füllkörperkolonne erbrachte 25 g (31%) **10a** vom Sdp.₁₂ 81–85°. Im Gaschromatogramm 2 Peaks (ca. 10:1) für *trans-cis*-Ester **10a**. — UV: λ_{max} = 222 mμ (log ε = 3.94). — IR-Spektrum: 1712 (Schulter 1725) für C=O und 1650 cm⁻¹ für C=C. — NMR: Quadrupletts bei τ = 3.80 (0.63 H) und 4.77 (0.11 H); zwei schwache Quadrupletts (τ = 5.80, 6.32) und zwei starke Quadrupletts (τ = 5.84, 6.17) mit 4.27 H; Dubletts 8.10 (0.41 H) und 8.27 (2.56 H); ein schwaches Triplett 8.70 und zwei starke Triplets 8.72 und 8.76 mit 5.99 H.



2-Äthoxy-4-methyl-penten-(2)-säureäthylester (**10b**). — Die bei **10a** beschriebene Carbanion-Lösung wurde bei 20° mit 72.1 g (0.5 Mol) Isobutyraldehyd versetzt. Stark exotherme Reaktion. Ausfallen eines braunen Sirups. Nach 1 Nacht bei 20° wurde mit 500 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Das Grobdestillat (68 g, Sdp.₁₂ 30–105°) des Ätherextraktes wurde an einer 40-cm-Füllkörperkolonne redestilliert. Alle Fraktionen 1) 4 g vom Sdp.₁₂ 78–83°, 2) 11 g vom Sdp.₁₂ 83–91° und 3) 37 g vom Sdp.₁₂ 91° enthielten neben **10b** einen steigenden Anteil an Triäthylphosphat. Ausbeute an nicht reinem **10b** 52 g (54%). Eine Redestillation an einer 120-cm-Füllkörperkolonne ergab auch kein analysenreines **10b**. — UV-Spektrum: λ_{max} = 228 mμ (log ε = 3.84). — IR-Spektrum: 1715 (C=O), 1635 cm⁻¹ (C=C). — NMR-Spektrum: Dubletts (J = 10 Hz) bei τ = 4.03 und 5.07 für das olefinische Proton im *trans*- bzw. *cis*-Ester **10b**.



2-Äthoxy-5,9-dimethyl-decatrien-(2,4,8)-säureäthylester (**10c**). — 13.4 g (50 mMol) **7a** wurden bei 50° zu einer Suspension von 50 mMol NaH in 100 ccm Dioxan getropft. Nach beendeter H₂-Entwicklung wurden 7.6 g (50 mMol) Citral zugegeben, wobei sich ein brauner Sirup abschied. Nach 12 Std. bei 20° wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Destillation des Rückstandes (13.7 g) ergab 10.2 g (76%) **10c** vom Sdp._{0,1} 95–105°. — UV-Spektrum: λ_{max} = 290 mμ (log ε = 4.32). — IR-Spektrum: 1702, Schulter 1715 (C=O) und 1626 cm⁻¹ (C=C).



α-Äthoxy-zimsäureäthylester (**10d**). — a) 5.6 g (50 mMol) Kalium-tert.-butylat in 100 ccm Dimethylformamid (über P₂O₅ i. Vak. dest.) wurden mit 13.4 g (50 mMol) **7a** 1 Sde. bei 20°

²⁹⁾ J. G. Erickson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1338 (1951).

gerührt und dann mit 5.3 g (50 mMol) *Benzaldehyd* (frisch dest.) versetzt. Nach 2 Stdn. Rühren bei 50° wurde 48 Stdn. bei 20° belassen, mit Wasser und Äther in üblicher Weise aufgearbeitet. Es wurden durch Destillation 8.5 g (77%) **10d** vom Sdp._{0.1} 85–92° isoliert. Gaschromatogramm: 2 Peaks (*cis:trans* = ca. 1:2). — *UV-Spektrum*: λ_{\max} = 279 m μ ($\log \epsilon$ = 4.21) mit Schultern bei 217 und 223 m μ ($\log \epsilon$ = 4.06 bzw. 3.97). — *IR*: 1706/1716 (C=O) und 1630 cm⁻¹ (C=C). — *NMR-Spektrum*: Multipllett bei τ = 1.95–2.75 (5.27 H); Singulett 3.00 und 3.94 (0.62 bzw. 0.34 olefin. H); 4 Quadrupletts 5.70, 5.87, 5.93 und 6.09 (J = 7 Hz) mit 3.80 H; 2 Triplets (J = 7 Hz) 8.67 und 8.93 (in sich mit je 1 Hz aufgespalten; 5.95 H).

C₁₃H₁₆O₃ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.90 H 7.40

b) Eine *Natriumäthylat-Lösung* (aus 1.15 g Natrium und 50 ccm absol. Äthanol) wurde bei 20° zu 13.4 g **7a** in 50 ccm absol. Äthanol getropft. Bei der Zugabe von 13.4 g *Benzaldehyd* (frisch dest.) stieg die Innentemperatur auf 47°. Es wurde 2 Stdn. bei 60° gerührt, abgekühlt, auf 800 ccm Wasser gegossen und mehrmals mit Petroläther (60–65°) ausgezogen. Die Destillation ergab 4.0 g (36%) **10d** vom Sdp._{0.05} 86–87°, der mit dem unter a) hergestellten Ester gaschromatographisch identisch war.

2-Äthoxy-5-phenyl-pentadien-(2.4)-säureäthylester (10e). — Zu 0.05 Mol *Natriumphosphonat* (aus *NaH* + **7a**) in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden 6.6 g (50 mMol) *Zimtaldehyd* gegeben. Exotherme Reaktion. Nach 3 Tagen bei 20° wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus dem Extrakt-Rückstand (im Gaschromatogramm 2 Peaks im Verhältnis 1:1) wurden 6.7 g (54%) **10e** vom Sdp._{0.01} 107–111° gewonnen, der an der Luft Sauerstoff anzog. — *UV-Spektrum*: λ_{\max} = 231 und 318 m μ ($\log \epsilon$ = 4.00 bzw. 4.70). — *IR-Spektrum*: 1710 (C=O) und 1625 cm⁻¹ (C=C). — *NMR-Spektrum*: Multipllett bei τ = 1.90–2.85 sowie Singulett (?) mit abnehmender Intensität 2.90, 2.98, 3.08, 3.14, 3.23, 3.34, 3.51, 3.80 und 3.98 mit zusammen 7.80 H; 4 Quadrupletts 5.63, 5.70, 5.96 und 6.10 mit 4.02 H; 2 Triplets 8.64 und 8.67 mit 6.19 H.

C₁₅H₁₈O₃ (246.3) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. (frisch destill.) C 72.85 H 7.30

2-Äthoxy-3-methyl-crotonsäureäthylester (10f). — Die bei **10a** beschriebene *Carbanion-Lösung* wurde bei 20° mit 58.1 g (1 Mol) *Aceton* versetzt. In exothermer Reaktion schied sich ein sirupöser Niederschlag ab. Nach 12 Stdn. bei 20° wurde mit 500 ccm Wasser versetzt und mehrfach ausgeäthert. Durch Grobdestillation wurden 73 g vom Sdp.₁₂ 37–92° erhalten, die neben dem **10f** noch Triäthylphosphat (Sdp.₁₀ 90–92°) enthielten. Durch Feindestillation über eine 40-cm-, dann über eine 120-cm-Füllkörperkolonne wurden 24 g (28%) reiner Ester **10f** vom Sdp.₁₂ 80–82° erhalten. (Der Gehalt an **10f** im Rohprodukt ist wesentlich höher.) — *UV-Spektrum*: λ_{\max} = 229 m μ ($\log \epsilon$ = 4.00). — *IR-Spektrum*: 1705 (C=O) und 1640 cm⁻¹ (C=C). — *NMR-Spektrum*: 2 Quadrupletts bei τ = 5.81 und 6.33 (2.11 bzw. 2.00 H); 2 Singulett 8.01 und 8.19 (2.94 bzw. 2.87 H); 2 Triplets 8.70 und 8.77 mit 6.09 H.

C₉H₁₆O₃ (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.50 H 9.39

2-Äthoxy-geraniumsäureäthylester (10g). — Einer *Carbanion-Lösung* (aus 50 mMol *NaH* und 50 mMol **7a** in 100 ccm Dioxan) wurden bei 20° 6.3 g (50 mMol) *6-Methyl-hepten-(5)-on-(2)* zugesetzt. Nach 3 Stdn. bei 80° und 12 Stdn. bei 20° wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Destillation des Ätherextraktes ergab 7.4 g (61%) *cis*- + *trans*-Ester **10g**

(ca. 1:1) vom Sdp._{0.05} 60–65°. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{\max} = 233 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.08$). — *IR-Spektrum*: 1700 mit Schulter 1712 (C=O) und 1625 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum*: Triplets bei $\tau = 4.92$ (1.12 H) sowie bei 5.86 und 6.39 zus. 4.23 H; Multiplett 7.6–8.3 (zwei gleich hohe Spitzen bei 8.08 und 8.26); Singulets 8.38 und 8.43 sowie Triplets 8.74 und 8.80; zwischen $\tau = 5.8$ und 9.0 insgesamt 18.65 H.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240.3) Ber. C 69.96 H 10.07 Gef. C 70.10 H 10.14

Äthoxy-cyclohexyliden-essigsäureäthylester (10h). — a) Zu 50 mMol *Carbanion 8a* (aus *NaH* + **7a** in 100 ccm Dioxan) wurden 4.9 g (50 mMol) *Cyclohexanon* gegeben (exotherme Reaktion). Es wurde 30 Min. bei 50° und 12 Stdn. bei 20° belassen, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Destillation des Ätherextraktes lieferte 5.7 g (54%) gaschromatographisch einheitlichen Ester **10h** vom Sdp._{0.05} 57–62°. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{\max} = 233 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.10$). — *IR-Spektrum*: 1700 mit Schulter 1712 (C=O) und 1625 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum*: Quadrupletts bei $\tau = 5.82$ und 6.37 (2.08 bzw. 2.04 H); Triplets 7.42 und 7.69 ($J = 5 \text{ Hz}$) jeweils 2.00 H; Singulett 8.42 (5.97 H); Triplets 8.70 und 8.78 (5.91 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50 Gef. C 67.90 H 9.72

b) Zu 13.1 g (50 mMol) *Triphenylphosphin* in 50 ccm Dimethylformamid wurden 8.3 g (50 mMol) **6a** bei 20° getropft. Es wurde 30 Min. bei 20° gerührt, dann trockener Stickstoff übergeleitet und mit *Natriumäthylat* (aus 1.15 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol; bei 80°/0.01 Torr vom Äthanol befreit) versetzt. Nach 15 Min. wurde das *Cyclohexanon* zugegeben, das Reaktionsgemisch unter N_2 15 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Erkalten und Versetzen mit Wasser (wäßr. Phase pH \sim 8) wurde mehrfach mit Petroläther extrahiert. Vom ausgefallenen gelblichen Niederschlag (8.5 g) wurde abgesaugt. Der Petroläther-Extrakt-Rückstand betrug nach Trocknen und Eindampfen i. Vak. 11.3 g. Gaschromatographisch ließ sich nur eine Spur **10h** darin nachweisen.

2-Äthoxy-3-methyl-zimtsäureäthylester (10i). — 50 mMol *Carbanion 8a* (aus *NaH* + **7a** in 100 ccm Dioxan) wurden mit 6.0 g (50 mMol) *Acetophenon* 8 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Durch Destillation des Ätherextraktes (2 Peaks im Verhältnis 3:1 für *cis:trans*-Ester **10i** im Gaschromatogramm) wurden 6.8 g (58%) **10i** vom Sdp._{0.1} 73–77° abgetrennt. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{\max} = 258 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.88$). — *IR-Spektrum*: 1705/1715 (C=O) und 1625 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum*: Multiplett bei $\tau = 2.4$ –2.85 (4.77 H); Quadrupletts 5.70, 6.11 und 6.42 (4.06 H); Singulets 7.70 und 7.92 (Verhältnis 1:2.8) 2.97 H; Triplets 8.70, 9.03 und 9.21 (6.19 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 Gef. C 71.60 H 7.86

2-Äthoxy-3-phenyl-zimtsäureäthylester (10k). — 50 mMol *Carbanion 8a* (aus *NaH* + **7a** in 100 ccm absol. Dimethylformamid) wurden zusammen mit 9.1 g (50 mMol) *Benzophenon* 30 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Abkühlen und Versetzen mit Wasser wurden durch Ausäthern und Destillation des Extraktes 4.0 g (27%) gaschromatographisch einheitliches **10k** vom Sdp._{0.1} 126–127° erhalten. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{\max} = 225$ und 282 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.24$ bzw. 4.00). — *IR-Spektrum*: 1705/1710 (C=O) und 1605 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum*: $\tau = 2.6$ –2.85 (10.00 H); Quadrupletts 4.05 und 4.11 (3.84 H); Triplets 8.79 und 9.13 (6.16 H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (296.4) Ber. C 77.00 H 6.80 Gef. C 76.70 H 6.89

2-Äthoxy-3-methyl-fumar(malein)säurediäthylester (10l). — Zu 50 mMol *Carbanion 8a* (aus *NaH* + **7a** in 100 ccm Dioxan) wurden 5.8 g (50 mMol) *Brenztraubensäureäthylester* gegeben (exotherme Reaktion). Nach 15 Stdn. bei 80° wurde abgekühlt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Destillation des Ätherextraktes ergab 4.1 g (35%) **10l** vom Sdp._{0.05} 60 bis 62°. Gaschromatogramm: 1 Hauptpeak und 1 kleiner Vorpeak. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{\max} = 242 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.91$). — *IR-Spektrum*: 1720/1695 (C=O) und 1625 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum*: 3 Quadrupletts bei $\tau = 5.77, 5.90$ und 6.10 (5.85 H); zwei Singulett (1:10) bei $\tau = 8.00$ und 8.24 (3.06 H); Triplett bei $\tau = 8.71$ und 8.77 (9.09 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (230.3) Ber. C 57.38 H 7.88 Gef. C 56.80 H 7.80

*2,3-Diäthoxy-fumarsäurediäthylester 10m*¹⁾. — a) Die bei **10a** beschriebene *Carbanion-Lösung* in 100 ccm absol. Dioxan wurde nach Zugabe von 7.3 g (50 mMol) *Oxalsäurediäthylester* 6 Stdn. bei 80° und 12 Stdn. bei 20° gehalten. Versetzen mit Wasser und mehrfaches Ausäthern lieferte 11 g Neutralextrakt und dieser bei Destillation 4.8 g (37%) gaschromatographisch einheitliches **10m** vom Sdp._{0.005} 76–82°. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{\max} = 244 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.92$). — *IR-Spektrum*: 1723 (C=O) und 1623 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum*: Quadruplett bei $\tau = 5.84$ und 6.11 (7.65 H) und Triplett 8.75 (12.35 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (260.3) Ber. C 55.36 H 7.74 Gef. C 55.20 H 7.77

b) **10m** durch Wittig-Olefinierung¹⁾.

c) Versuch wie unter a) beschrieben, aber mit 7.3 g (50 mMol) ¹⁴C-markiertem *Oxalester* mit einer Gesamtaktivität von 24.3 μC (spezif. molare Aktivität: 0.486 $\mu\text{C}/\text{mMol}$). Erhalten wurden 4.98 g (38%) Ester **10m** vom Sdp._{0.4} 92–98° mit einer Gesamtaktivität von 9.1 μC (Δ spezif. Aktivität 0.479 $\mu\text{C}/\text{mMol}$). Aktivitätsausbeute 37.5%. — In einem zweiten Versuch wurden 4.64 g (35.6%) Ester **10m** vom Sdp._{0.5} 95–102° erhalten. Gesamtaktivität 8.6 μC (= spezif. Aktivität 0.484 $\mu\text{C}/\text{mMol}$). Aktivitätsausbeute 35.2%. — Die *Aktivitätsmessungen* wurden ausgeführt im Packard-Szintillationszähler; Lösungsmittel: Toluol/Dioxan/Methanol (5:5:3); Szintillator: PPO, POPOP; ¹⁴C-Standard: Toluol.

2-Äthoxy-3-benzoyl-zimtsäureäthylester (10n). — Eine klare *Carbanion-Lösung* aus 6.8 g *Kalium-tert.-butylat* und 13.4 g (50 mMol) **7a** in 100 ccm Toluol (über Natrium dest.) wurde bei 20° mit 4.2 g (20 mMol) *Benzil* versetzt (exotherme Reaktion). Es wurde 90 Min. bei 80° und 12 Stdn. bei 20° gehalten, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. — Die Destillation des Ätherextraktes lieferte 4.6 g (70%) **10n** vom Sdp._{0.01} 135–137°. Dünnschichtchromatographisch ($\text{SiO}_2, \text{CHCl}_3 + 1\%$ 1,2-Dimethoxy-äthan) einheitlich. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{\max} = 254 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.15$) mit Schulter bei 279 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.02$). — *IR-Spektrum*: 1755, 1720, 1665 (C=O) und 1595 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum*: Multiplett bei $\tau = 1.8$ –2.9 (10.08 H); Quadrupletts 5.34, 5.90, 5.93, 6.03 und 6.45 (3.75 H); Triplett 8.60, 8.79, 9.01 und 9.04 (6.18 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.30 H 6.58

2-Äthoxy-zimtsäureamid (10p). — 50 mMol *NaH* (ölfrei) wurden in 100 ccm absol. Dimethylformamid suspendiert. Bei Zugabe von 12 g (50 mMol) **7b** entstand unter H_2 -Entwicklung eine klare Lösung (30 Min.), die mit 5.3 g (50 mMol) *Benzaldehyd* 2 Stdn. bei 50° (Innentemp.) und 12 Stdn. bei 20° belassen wurde. — Bei Wasserzugabe (200 ccm) unter

Rühren und Eiskühlung fiel **10p** aus, das mit Wasser gewaschen und über $P_2O_5/0.01$ Torr getrocknet wurde. Ausbeute 5.5 g (57%), Schmp. 143–148°. Dünnschichtchromatographisch (SiO_2 , $CHCl_3$:1.2-Dimethoxy-äthan = 1:1) einheitlich. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{max} = 222$ und 275 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.07$ bzw. 4.33). — *IR*: 1677 (C=O) und 1625 cm^{-1} (C=C). — *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): Multiplett bei $\tau = 2.15$ –2.8 (5.18 H), Singulett 2.89 (1.12 H), Multiplett 3.1–3.7 (1.67 H), Quadruplett 6.13 (1.96 H) und Triplett 8.69 (3.05 H).

$C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.32 Gef. C 68.85 H 6.83 N 7.27

2-Äthoxy-zimtsäurepropylamid (**10q**). — Zu einer Suspension von 0.1 Mol *NaH* (ölfrei) in 100 ccm Dioxan wurden 28.1 g (0.1 Mol) **7c** getropft. Ein Zusatz von 10 ccm Dimethylformamid und Erwärmen auf 70° beschleunigten die H_2 -Entwicklung. Beim Zutropfen von 10.6 g (0.1 Mol) *Benzaldehyd* (frisch dest.) erfolgte eine heftige Reaktion. Es wurde 1 Stde. bei 70° gerührt, abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Grobdestillation des Extraktückstandes lieferte 20 g rohes Amid **10q** vom Sdp._{0.01} 107–118°, das noch **7c** enthielt (Dünnschichtchromatogramm). Durch Säulenchromatographie an 240 g Kieselgel mit Benzol/ $CHCl_3$ -Gemisch (9:1 bis 1:1) wurden 6.3 g (27%) reines Amid **10q** und 8.3 g Gemisch **10q** + **7c** erhalten. — *UV-Spektrum*: $\lambda_{max} = 216$ (Schulter 222) $m\mu$ mit $\log \epsilon = 4.17$ (4.09) und 271 (Schulter 276) $m\mu$ mit $\log \epsilon = 4.28$ (4.27). — *IR*: 3440 (N–H), 1673 (C=O), 1635 (C=C), 1515 cm^{-1} (N–H). — *NMR-Spektrum*: Multipletts bei $\tau = 2.2$ –3.05 (5.68 H) und 3.15–3.60 (0.21 H); Singulett 3.11 (0.72 olefin. H für *trans*-Amid) und 4.22 (0.30 olefin. H für *cis*-Amid); Quadrupletts 6.18 und 6.21 (1.97 H); zwei Quadrupletts 6.78 und 6.88 (1.94 H); Multiplett 8.2–8.9 mit Triplett bei 8.72 (5.14 H) sowie ein Triplett 9.09 (3.05 H).

$C_{14}H_{19}NO_2$ (233.3) Ber. C 72.07 H 8.20 N 6.00 Gef. C 71.60 H 8.14 N 5.84

Äthoxy-cyclohexyliden-essigsäuremorpholid (**10r**). — Zu einer Suspension von 0.2 Mol *NaH* (ölfrei) in 400 ccm absol. Dimethylformamid wurden 61.8 g (0.2 Mol) **7d** bei 20° getropft (Temperaturanstieg auf 30°). Nach beendeter Zugabe ließ man 30 Min. nachreagieren und setzte 19.6 g (0.2 Mol) *Cyclohexanon* bei 20° zu (Temperaturanstieg auf 42°). Es wurde 1 Stde. bei 70° und 12 Stdn. bei 20° belassen, mit 400 ccm Wasser versetzt und mehrfach ausgeäthert. Die Destillation des Extraktückstandes (52 g) über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen ergab 29.5 g (58%) **10r** vom Sdp._{0.05} 110–115°. Im Dünnschichtchromatogramm (SiO_2 , $CHCl_3$) zeigte **10r** einen Doppelfleck. — *UV-Spektrum*: Von 280 bis 210 $m\mu$ ansteigend mit Wendepunkt bei 214 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.10$). — *IR*: 1630 cm^{-1} (C=O und C=C). — *NMR-Spektrum*: Quadruplett bei $\tau = 6.33$ und starkes Signal bei $\tau = 6.43$ mit Nebensignalen 6.47 und 6.51 (10.02 H); Multiplett 7.6–8.2 (4.18 H); breites Singulett 8.48 (5.64 H) und Triplett 8.80 (3.17 H).

$C_{14}H_{23}NO_3$ (253.3) Ber. C 66.37 H 9.15 N 5.53 Gef. C 65.70 H 9.12 N 5.26

2-Methoxy-1-[*p*-acetoxyphenyl]-buten-(1)-on-(3) (**10s**). — Zu 0.1 Mol *NaH* (ölfrei) in 200 ccm Dioxan wurden 22.5 g (0.1 Mol) **7e** bei 20° binnen 15 Min. gegeben. Nach 1 Stde. war eine klare Lösung (zuerst grünlich, später braun gefärbt) entstanden, zu der 33.0 g (0.2 Mol) *p*-Acetoxybenzaldehyd (frisch dest.) zutropft wurden (exotherme Reaktion). Es fiel ein flockiger gelber Niederschlag aus, der sich nach 3 Stdn. bei 20° zum großen Teil wieder gelöst hatte. Es wurde auf Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Extrakt-Rückstand (42 g) ergab bei einer Kurzdestillation folgende Fraktionen: 1) 17 g (Bad-Temp. bis 120°/

0.05 Torr); 2) 16.4 g (Bad-Temp. bis 200°/0.05 Torr; Schmp. 53–55°). — Durch mehrfaches Umkristallisieren der Fraktion 2 (= 40% rohes **10s**) aus Benzol unter Petroläther-Zusatz wurde dünn-schichtchromatographisch (SiO₂, Benzol:Aceton = 9:1) einheitliches **10s** vom Schmp. 70–73° gewonnen. — *UV-Spektrum*: λ_{\max} = 223 und 296 m μ (log ϵ = 4.04 bzw. 4.39). — *IR*: 1760 (Acetat –C=O), 1675 (Keton –C=O), 1605 mit Schulter 1620 cm⁻¹ (C=C). Stärkste Bande bei 1195 cm⁻¹. — *NMR-Spektrum* (CDCl₃): Multipl. (4.25 H) bei τ = 2.1–3.0 mit Dubletts 2.20 (J = 8.5 Hz) und 2.87 (J = 9 Hz); Singulets 3.15 (1.06 H), 6.30 (2.90 H), 7.65 (2.86 H) und 7.75 (2.93 H).

C₁₃H₁₄O₄ (234.3) Ber. C 66.66 H 6.02 Gef. C 66.10 H 5.87

o-Äthoxystilben (**10t**). — 7.2 g 60-proz. NaH (Ölsuspension) wurden mit absol. Äther ölfrei gewaschen und in 350 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan suspendiert. Nach Zugabe von 43.4 g (0.18 Mol) **7f** und 21.2 g (0.2 Mol) frisch dest. Benzaldehyd wurde in N₂-Atmosphäre langsam auf 85° und dann 30 Min. unter Rückfluß erhitzt (Bildung eines gallertartigen Niederschlages). Es wurde 12 Stdn. bei 20° belassen, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Extrakt-rückstand, in dem sich dünn-schichtchromatographisch noch etwas **7f** fand, wurde in Benzol gelöst und durch eine Kieselgelsäule (400 g) filtriert. Die Destillation des Filtrat-rückstandes (23 g) lieferte 19.9 g (49%) **10t** vom Sdp._{0.05} 98°. Gaschromatogramm: 2 Peaks (2:1). — *UV-Spektrum*: λ_{\max} = 287 m μ (log ϵ = 4.19). — *IR*: 1680, 1630, 1600, 1590, 1200 und 1065 (stärkste Bande) cm⁻¹. — *NMR-Spektrum*: Multipl. bei τ = 2.2–2.95 (7.00 H); Singulets 3.07 (3.22 H), 3.99 (0.23 H) und 4.21 (0.62 H); Quadruplets 6.19 und 6.28 (1.81 H); Triplets 8.72 und 8.78 (schwächer, zusammen 3.08 H).

C₁₆H₁₆O (224.3) Ber. C 85.68 H 7.19 Gef. C 85.60 H 6.97

Reaktionsprodukte der Enoläther

2-Äthoxy-crotonsäure (**11**). — 10 g (63.2 mMol) 2-Äthoxy-crotonsäureäthylester (**10a**) wurden mit 3.0 g (75 mMol) NaOH in 20 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und 12 Stdn. bei 20° belassen. Nach 2maliger Extraktion mit Äther (1.0 g) wurde mit 2 n HCl neutralisiert und nochmals ausgeäthert (0.6 g). Dann wurde in Gegenwart von Eis und Äther salzsauer gestellt und sofort 2mal ausgeäthert. Der kristalline Rückstand (6.6 g) des sauren Extraktes wurde aus Petroläther unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute 2.3 g farblose Säure **11** vom Schmp. 44–46° (Lit.²⁰) 46–47°, daneben 1.9 g gelbliche Kristalle (Gesamt-ausbeute 4.2 g, 50%). Im Dünnschichtchromatogramm (SiO₂, CH₃OH + Spur konz. wäbr. NH₃) waren die Kristallisate einheitlich und identisch. — *UV-Spektrum*: 219 m μ (log ϵ = 3.98). — *IR-Spektrum*: 1693 mit Schulter bei 1730 und 1765 (C=O), 1650 (C=C), 3460 cm⁻¹ (O–H).

C₆H₁₀O₃ (130.1) Ber. C 55.37 H 7.74 Gef. C 55.40 H 7.60

2-Äthoxy-2-cyclohexylden-äthanol (**13**). — Zu einer Suspension von 6.84 g (0.18 Mol) LiAlH₄ in 550 ccm absol. Äther wurde bei –78° in 1 Stde. 31.9 g (0.15 Mol) Äthoxy-cyclohexyldenessigsäureäthylester (**10h**) in 170 ccm Äther getropft. Nach Rühren bei –70° (1 Stde.) und bei –35° (1 Stde.) wurden vorsichtig 5.4 g Essigsäureäthylester und dann 38 ccm gesätt. wäbr. NH₄Cl-Lösung zugegeben. Bei –5° wurde durch eine mit Na₂SO₄ bedeckte Fritte abgesaugt und i. Vak. eingedampft. Die Destillation des Rückstandes ergab 19.5 g (76.5%) **13** vom Sdp._{0.001} 50–53°. — *IR-Spektrum*: 3580 (O–H) und 1660 cm⁻¹ (C=C). — *NMR*-

Spektrum (CDCl_3): Singulett bei $\tau = 5.77$ (1.88 H); asymmetrisches Quadruplett 6.23 (2.10 H); Singulett 7.49 (1.01 H, O—H); 2 Triplett 7.76 und 7.83, die ein Pseudo-Dublett bilden, (4.02 H); breites Singulett 8.49 (5.94 Prot.); Triplett 8.77 (3.06 Protonen).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.30 H 10.80

Cyclohexyl-hydroxymethyl-ke-ton (14). — 5 g (29 mMol) **13** wurden mit 25 ccm Wasser, 20 ccm Äthanol und 1 ccm 85-proz. Phosphorsäure 3 Tage gerührt. Die klare Lösung wurde mit NaHCO_3 neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Die Destillation des Rückstandes (4 g) ergab 3.2 g (77%) **14** vom Sdp._{0.05} 31–32°. — *IR-Spektrum*: 3460 mit Schulter 3550 (O—H) und 1700 cm^{-1} (C=O). — *NMR* (CDCl_3): Singulett bei $\tau = 5.70$ (1.74 H); Multipl. 6.1–6.7 (0.21 H); Singulett 6.83 (1.11 H); Multipl. 7.25–8.95 (10.95 H).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.40 H 9.90

N-[2-Äthoxy-2-cyclohexyliden-äthyl]-morpholin (15). — Zu einer Suspension von 2.81 g (0.074 Mol) LiAlH_4 in 200 ccm absol. Äther wurden 29.0 g (0.114 Mol) **10r** so zugetropft, daß der Äther unter Rückfluß siedete³⁰. Danach wurde noch 1 Stde. gekocht. Es wurde unter Eiskühlung mit 3 ccm Wasser, 3 ccm 15-proz. Natronlauge und 9 ccm Wasser zersetzt und 2.5 Stdn. bei 20° gerührt, bevor filtriert wurde. Das Filtrat (+ Waschäther) wurde getrocknet, i. Vak. eingedampft (26.5 g farbl. Öl) und destilliert: 20.5 g **15** vom Sdp._{0.05} 65–100°, verunreinigt mit **10r** (Dünnschichtchromatogramm an SiO_2 , CHCl_3 :Aceton = 2:1). — Das Rohamin wurde zwischen 2n HCl und Äther verteilt. Aus der wäbr. Phase wurden durch Versetzen mit Ammoniak und Extraktion mit CHCl_3 8.0 g (29%) farbloses Amin **15** vom Sdp._{0.05} 81° erhalten (*Hydrochlorid*: Schmp. 171–173° aus Äthanol/Äther). — *IR-Spektrum*: 1120 cm^{-1} (C—O—C). — *NMR-Spektrum*: Triplett bei $\tau = 6.29$ und Multipl. 6.3–6.5 (7.03 H); Singulett 7.0 (2.03 H); Multipl. 7.5–8.0 (6.35 H); breites Singulett (?) 8.3–8.65 (6.35 H) sowie Triplett 8.80 (3.26 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (239.4) Ber. C 70.25 H 10.53 N 5.85 Gef. C 69.80 H 10.40 N 5.97

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2$ (275.9) Ber. Cl 12.85 Gef. Cl 12.70

Cyclohexyl-morpholinomethyl-ke-ton (16). — 2.0 g (8.3 mMol) Amin **15** wurden mit 5 ccm Dioxan + 4 ccm Wasser + 1 ccm 36-proz. HCl gekocht. In dem Maße, in dem Gemisch abdestillierte (Sdp. 85°), wurde neues Gemisch (Dioxan, H_2O , HCl) zugetropft (ca. 20 ccm). Anschließend wurde i. Vak. eingedampft. Der zähflüssige braune Rückstand (2.7 g) wurde zwischen 2n HCl und CHCl_3 verteilt. Die wäbr. Phase wurde mit 10-proz. NaOH alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes (1.7 g) zeigte im *IR-Spektrum* eine C=O-Bande bei 1715 (Schulter 1680) cm^{-1} und im *NMR-Spektrum* keine Signale für die Äthoxygruppe. Durch Kurzwegdestillation an einem Kühlfinger (Bad-Temp. ca. 60–80°/0.05 Torr) wurden 1.3 g blaßgelbes öliges Amin **16** erhalten, dessen *Hydrochlorid* (Schmp. 203–205°) analysenrein war.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$ (247.8) Ber. C 58.16 H 8.95 N 5.65 Cl 14.31

Gef. 57.90 8.85 5.84 13.70

α -Äthoxy-hydrozimsäureamid (17). — 0.4 g Palladium (10% auf Aktivkohle) in 100 ccm absol. Äthanol/Dioxan (1:1) wurden mit H_2 gesättigt. Nach Zugabe von 2.0 g (10.4 mMol)

³⁰ Vgl. V. M. Mićović und M. L.J. Mihailović, J. org. Chemistry **18**, 1190 (1953).

α-Äthoxyzimtsäureamid (**10p**) in 10 ccm Äthanol/Dioxan (1 : 1) wurde unter kräftigem Rühren 233 ccm H₂ (100%) in 30 Min. aufgenommen. Durch Filtrieren, Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes (2.0 g) aus Cyclohexan wurden 1.5 g (75%) **17** vom Schmp. 75–77° erhalten. — *UV-Spektrum*: Kein Absorptionsmaximum. — *IR-Spektrum*: 1675 cm⁻¹ (C=O); keine Bande bei 1625 cm⁻¹ (C=C).

C₁₁H₁₅NO₂ (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.80 H 7.81 N 7.31

[75/66]