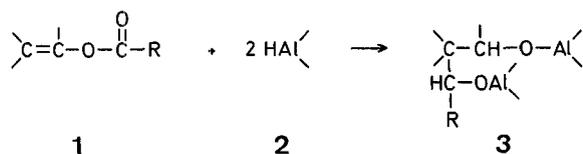


## 2-(1-Acetoxy-äthyl)-cycloalkanol-acetate durch Hydroaluminierung von Enol-acetaten cyclischer Ketone<sup>1</sup>

Siegfried WARWEL, Günter SCHMITT, Eduard HOMMINGA und Friedrich ASINGER

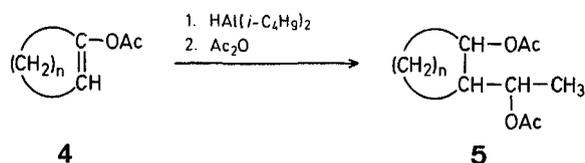
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, D-51 Aachen

Vor kurzem fanden wir in der Umsetzung von Enol-estern mit Diisobutylaluminiumhydrid eine neue 1,3- bzw. 2,4-Diol-Synthese<sup>1,2</sup>. Dabei werden nach dem Primärangriff des Dialkylalans (2) an den Enol-ester (1) in einer intramolekularen Reaktion zunächst 1,3- bzw. 2,4-Dialkoholate (3) gebildet,



die hydrolytisch zu Diolen oder durch direkte Acetolyse zu Diacetaten aufgearbeitet werden können.

Wir berichten jetzt über die analoge Umsetzung von Enol-acetaten (**4**) cyclischer Ketone mit Diisobutylaluminiumhydrid. Bei dieser Reaktion werden nach Acetolyse der Reaktionsmischung die entsprechenden 2-(1-Acetoxy-äthyl)-cycloalkanol-acetate (**5**) in guten Ausbeuten destillativ isoliert. Die cyclischen Enol-acetate **4** sind z. B. durch Umesterung von Isopropenyl-acetat mit Cycloalkanonen (Umesterung mit den Enolen) leicht zugänglich<sup>4</sup>.



**2-(1-Acetoxy-äthyl)-cycloalkanol-acetate (**5**); allgemeine Herstellungsverfahren:**

Zu einer Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (0.42 mol) in trockenem Petroläther (Kp: 110–140°; 50 ml) läßt man unter Rühren und Argon-Atmosphäre bei 20° (Kühlung) eine Lösung des Enolesters **4** (0.2 mol) in Petroläther (Kp: 110–140°; 50 ml) innerhalb von 1 Stunde zutropfen. Nach weiteren 2 Stunden bei 20° wird das Reaktionsgemisch in siedendes Essigsäureanhydrid (2.52 mol; Mol-Verhältnis HAlR<sub>2</sub>: Ac<sub>2</sub>O=1:6) eingetragen und über Nacht rückfließend erhitzt (Gas-Ableitung!). Der entstandene Niederschlag [Al(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] wird abfiltriert und mehrfach mit wenig trockenem Äther gewaschen. Das Filtrat wird destillativ aufgearbeitet.

Tabelle. Aus cyclischen Enol-acetaten (**4**) mit Diisobutylaluminiumhydrid erhaltene 2-(1-Acetoxy-äthyl)-cycloalkanol-acetate (**5**)

n	Ausbeute <sup>a</sup> %	Reinheit (% nach G.L.C.)	Kp/torr
3	73	98	117°/11
4	66	96	79–81°/0.15
5	77	97	98°/0.2
3	63	94	110–112°/0.3
10	69	97 <sup>b</sup>	138–140°/0.2

<sup>a</sup> Destillationsausbeute, bezogen auf eingesetztes Enol-acetat und unter Berücksichtigung der Reinheit der Produkte

<sup>b</sup> Reinheit der Hauptfraktion

Eingang: 21. August 1972

<sup>1</sup> Reaktionen von Aluminiumalkylen mit Carbonyl-Verbindungen; 4. Mitteilung. 3. Mitteilung: G. SCHMITT, S. WARWEL, E. HOMMINGA, W. MELTZOW, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2</sup> S. WARWEL, G. SCHMITT, F. ASINGER, J. Organometal. Chem. **36**, 243 (1972).

<sup>3</sup> S. WARWEL, G. SCHMITT, F. ASINGER, Synthesis **1971**, 309.

<sup>4</sup> H. J. HAGEMeyer, D. C. HULL, Ind. Eng. Chem. **41**, 2920 (1949).