

Eine einfache Herstellung von α -Alkylacrylsäure-estern

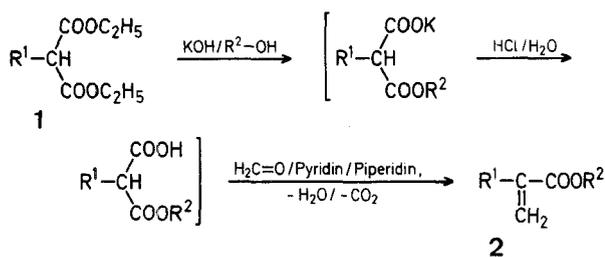
Hermann STETTER, Heinrich KUHLMANN

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

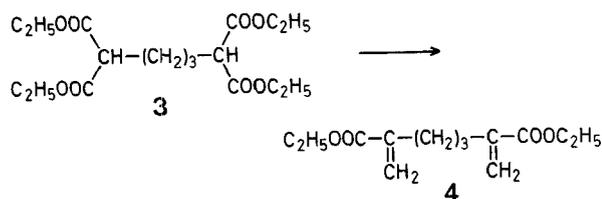
Im Verlauf unserer Arbeiten benötigten wir größere Mengen α -Alkylacrylsäure-ester. Die Durchsicht der Literatur ergab eine Reihe von Synthesemöglichkeiten, die entweder zeit- und arbeitsintensiv oder vielstufig sind und für welche schwer zugängliche, teure oder reizende Reagentien benutzt werden.

- Mannich-Reaktionen mit Alkylmalonsäure-Derivaten^{1,2,3};
- Reaktionen der Alkoxyacetylene mit Aldehyden (Formaldehyd)⁴;
- Synthesen über Alkoxyethyl-alkylmalonsäure-Derivate^{5,6,7};
- Reaktionen von Ester-Enolaten mit *N,N*-Dimethylmethaniminium-iodid⁸;
- Wittig-Horner-Emmons-Reaktionen⁹;
- Thermolyse von 3-Alkoxy-carbonyl-3-alkyl-2-oxo-4-butanoliden¹⁰;
- Reaktion der gut zugänglichen 3-Alkyl-2-oxobernstein-säure-ester mit Aldehyden (Formaldehyd)¹¹.

Unsere Synthese der α -Alkylacrylsäure-ester (**2**) geht von den leicht zugänglichen Diethyl-alkylmalonaten (**1**) aus. Die partielle Hydrolyse von **1** mit alkoholischer Kaliumhydroxid-Lösung¹² ergibt (bei Verwendung von methanolischem Kaliumhydroxid unter gleichzeitiger Umesterung) das Kaliumsalz des Monomethyl- bzw. Monoethyl-alkylmalonats, aus dem der Halbester mittels Salzsäure freigesetzt wird. Der rohe Halbester wird nach Art einer Knoevenagel-Reaktion mit Formaldehyd in Gegenwart von Piperidin in der Hitze umgesetzt^{13,14}, wobei Decarboxylierung und Abspaltung von Wasser erfolgt unter Bildung des α -Alkylacrylsäure-esters².



Die Übertragung der Reaktion auf Tetraethyl-pentan-1,1,5,5-tetracarboxylat¹⁵ (**3**) ergibt Diethyl-2,6-bis[methylen]-heptandioat³ (**4**) in guter Ausbeute.



Die I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren der Produkte **2** und **4** stimmen mit den angegebenen Strukturen überein. Eine Isomerisierung der Doppelbindung wurde in keinem Fall

beobachtet. Die erhaltenen Ester **2** (nicht jedoch **4**) besitzen einen, je nach Kettenlänge verschiedenen, äußerst intensiven Geruch.

Für die hier beschriebene Synthese werden ausschließlich billigste und gut zugängliche Chemikalien verwendet. Als weiterer Vorteil kommt die Möglichkeit der Umesterung bei der partiellen Verseifung hinzu, hier gezeigt an Methyl- und Ethylestern.

Die I.R.-Spektren wurden mit einem Gerät Leitz HIG aufgenommen, die ¹H-N.M.R.-Spektren mit einem Gerät Varian T 60 bei 60 MHz unter Verwendung von TMS als internem Standard.

α -Alkylacrylsäure-ester (2**, **4**); allgemeine Herstellungsvorschrift:** Zu einer Lösung des Alkylmalonsäure-diethylesters¹⁶ (**1**; 0,5 mol) in Ethanol oder Methanol (falls Umesterung beabsichtigt ist) (320 ml) in einem Rundkolben läßt man unter gutem Rühren aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich Kaliumhydroxid (28,0 g, 0,5 mol) in dem betreffenden Alkohol (320 ml) innerhalb 1 h ohne äußere Kühlung zutropfen. Es wird 12 h bei Zimmertemperatur nachgerührt und der Alkohol dann am Rotationsverdampfer zügig abdestilliert (Wasserbad 70°). Zum hochviskosen oder festen Rückstand wird nach Abkühlen Wasser (50 ml) gegeben und der Rückstand gelöst. Sodann wird ein Anschützaufsatz mit Rührer und Tropftrichter mit Druckausgleich auf den Kolben gesetzt und der Kolben mit Eis gekühlt. Im Verlauf von 20 min läßt man unter Rühren konzentrierte Salzsäure (44 ml) zutropfen. Der Kolbeninhalt wird in einen Scheidetrichter gegeben und der Kolben mit Ether (250 ml) gespült. Es kann eine geringe Menge Wasser zur Lösung des noch verbleibenden Kaliumchlorids zugegeben werden. Die Ether-Phase wird nach kräftigem Schütteln im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether (2 × 200 ml) nachextrahiert. Die gesammelten Ether-Phasen werden mit Magnesiumsulfat (40 g) versetzt und 1 1/2 h gerührt. Danach wird abfiltriert (geringes Vakuum!), Produktreste werden mit Ether aus dem Trockenmittel herausgewaschen. Der Ether wird abdestilliert, zuletzt bei vollem Vakuum am Rotationsverdampfer (Wasserbad 70°). Zum abgekühlten Rückstand (Alkylmalonsäure-halbester) gibt man Pyridin (90 ml), Piperidin (4,3 g, 0,05 mol), Paraformaldehyd (12,5 g, 0,415 mol) und 2 Siedesteine. Es wird bei Rückfluß (~ 90 min) gekocht bis zum Ende der starken Kohlendioxid-Entwicklung (Blasenzähler, Ölbad 130°). Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Wasser (1500 ml) in einen Scheidetrichter gegossen und der Kolben mit Pentan und etwas Wasser nachgespült. Nach heftigem Durchschütteln wird mit Pentan (2 × 150 ml) extrahiert. Die Pentan-Phase wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure (pH = 2-3 soll erreicht werden), Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und verdünnter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Verluste lassen sich durch jeweiliges Nachex-

Tabelle. α -Alkylacrylsäure-ester (**2**) und Analoge (**4**)

Pro- dukt	R ¹	R ²	Ausbeute ^a [%]	Kp./torr	Lit. Kp./torr
2a	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	86	67°/13	172°/760 ^b
2b	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	83	57°/13	51-52°/6°
2c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	85	80°/10	76°/11 ¹⁰
2d	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	84	67°/7	^b
2e	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	86	90°/7	53-58°/4 ²
2f	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	85	86°/10	51-53°/4 ²
4			75	84-86°/0,2	81-82°/0,1 ³

^a Bezogen auf eingesetzten Formaldehyd.

^b C₉H₁₆O₂ ber. C 69,19 H 10,33
(156,2) gef. 68,95 10,25

I.R. (kapillar): ν_{max} = 1718 (C=O); 1626 cm⁻¹ (C=C konj.).

¹H-N.M.R. (CDCl₃): δ = 3,72 (s, 3H, COOCH₃); 5,72-5,45 (m, 1H, H *trans* zu COOCH₃); 6,18-6,05 ppm (m, 1H, H *cis* zu COOCH₃).

trahieren mit Pentan einschränken. Die abgetrennte Pentan-Phase wird mit Hydrochinon (0,5 g) und Magnesiumsulfat (40 g) versetzt und wie oben unter Rühren getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels und des Pentans wird das Rohprodukt über eine Vigreux-Kolonne (60 cm) fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf wird sehr reines Produkt erhalten. Für mehrmonatige Aufbewahrung sollten die erhaltenen Ester stabilisiert (Hydrochinon oder Hydrochinon-monoethylether) und lichtgeschützt aufbewahrt werden.

Eingang: 4. August 1978

- ¹ R. B. Miller, B. F. Smith, *Synth. Commun.* **3**, 359 (1973).
- ² I. Yoshio, S. Masao, M. Yoshiyuki, *Nippon Kagaku Zasshi* **80**, 502 (1959); *C. A.* **55**, 3427 (1961).
- ³ C. S. Marvel, R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5771 (1957).
- ⁴ J. F. Arens, H. J. Tjakob, H. Vieregge, *U. S. Patent* 3030359 (1962), Organon Inc.; *C. A.* **57**, 11024 (1962).
- ⁵ A. V. Bogatskii, N. A. Goryachuk, *Ukr. Khim. Zh.* **27**, 782 (1961); *C. A.* **57**, 652 (1962).
- ⁶ O. S. Stepanova, M. I. Drozdovskaya, *Ukr. Khim. Zh.* **27**, 786 (1961); *C. A.* **57**, 653 (1962).
- ⁷ O. S. Stepanova, L. Y. Glinskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 1467 (1964); *J. Gen. Chem. USSR* **34**, 1472 (1964).
- ⁸ J. L. Roberts, P. S. Borromeo, C. D. Poulter, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1621.
- ⁹ W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1733 (1961).
- ¹⁰ M. Hinder, H. Schinz, C. F. Seidel, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1495 (1947).
- ¹¹ G. M. Ksander, J. E. McMurry, M. Johnson, *J. Org. Chem.* **42**, 1180 (1977).
- ¹² In Anlehnung an: D. S. Breslow, E. Baumgarten, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1286 (1944).
- ¹³ In Anlehnung an: *Organikum*, 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976, S. 572.
- ¹⁴ G. Jones, *Org. Reactions* **15**, 204 (1967).
- ¹⁵ J. Cason, C. F. Allen, *J. Org. Chem.* **14**, 1036 (1949).
- ¹⁶ Wie Lit. 13, Seite 600 [Die Reaktionszeit bei der Alkylierung läßt sich durch Zusatz von Kaliumiodid (8,3 g = 0,05 mol) zur Lösung des Diethyl-natriomalonnats wesentlich verkürzen].