

- [1] Vgl. z. B. E. Müller, F. Günther, K. Scheffler u. H. Fettel, Chem. Ber. 91, 2888 (1958); G. Bähr u. G. Zoche, ibid. 88, 542 (1955); R. Preckel u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 62, 2765 (1940); U. Belluco, G. Tagliavini u. P. Favero, Ricerca sci. Rend. Suppl. A 32, 98 (1962); Chem. Abstr. 57, 13786 (1962).
[2] H. B. Stegmann, K. Scheffler u. F. Stöcker, Chem. Ber. 103, 1279 (1970).

Herstellung des 3-Butinsäure-orthotriäthylesters und Umsetzung zu 5-Oxo-3-alkinsäureestern und zu Derivaten von 3,5-Dioxoalkansäureestern^{[1][**]}

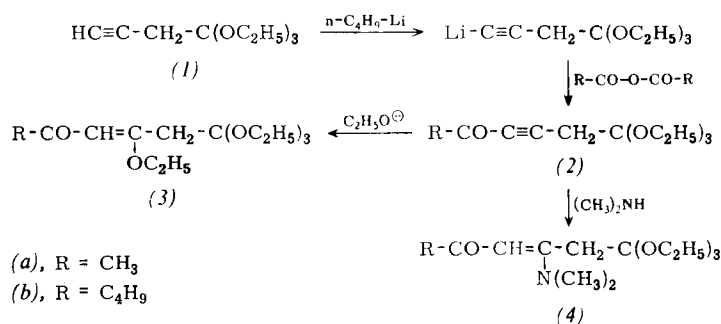
Von Rolf Finding und Ulrich Schmidt^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Im 3-Butinsäure-orthotriäthylester (1) — den wir aus Propargylmagnesiumbromid und Orthokohlensäure-tetraäthylester gewonnen — ist die Carboxylfunktion durch Maskierung als Orthoester vor dem Angriff durch Alkalimetallacetylide geschützt, und die Acetylenverbindung ist vor der Umlagerung

Verb.	n_D^{20}	K _p (°C/Torr)
(1)	1.4261	73–75/10
(2a)	1.4510	132–135/10
(2b)		156–160/10
(3a)	1.4586	60/0.001 [a]
(3b)	1.4624	80/0.001 [a]
(4a)	1.5003	70–80/0.001 [a]

[a] Badtemperatur bei Kugelrohrdestillation.



in die α,β -Stellung oder in die Allenstruktur gesichert. Die Verbindung läßt sich infolgedessen metallieren und anschließend acylieren zu 5-Oxo-3-alkinsäure-orthotriäthylestern (2), die bei der basenkatalysierten Alkoholaddition in Enoläther von 3,5-Dioxoalkansäureestern (3) übergehen. Dimethylamin wird an (2) nahezu quantitativ addiert zu 3-Dimethylamino-5-oxo-3-alkinsäure-orthotriäthylestern (4), die in wäßriger Kupfer(II)-acetatlösung/Eisessigsäure den Kupfer(II)-Komplex der β -Polycarbonylverbindung bilden. Die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) oder (4) ermöglicht die Verlängerung einer Carbonsäure um zwei „Acetyleinheiten“. Die Strukturen von (1)–(4) waren mit den NMR-Spektren im Einklang.

5-Oxo-3-hexinsäure-orthotriäthylester (2a) über 3-Butinsäure-orthotriäthylester (1)

Eine Lösung von 43 g Propargylmagnesiumbromid^[2] läßt man unter N₂ in eine Lösung von 48 g Orthokohlensäure-tetraäthylester in 80 ml wasserfreiem Äther langsam bei –30 °C Innentemperatur eintropfen. Bei langsamer Erhöhung der Temperatur setzt bei 25 °C eine exotherme Reaktion ein. Man sorgt durch Außenkühlung dafür, daß 30 °C nicht überschritten werden, hydrolysiert nach 30 min mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und erhält beim Aufarbeiten 17.3 g (1).

6.9 g (1) in 30 ml THF + 60 ml Äther wurden unter N₂ bei –60 °C mit der äquivalenten Menge einer 2 N Lösung von Butyllithium in Petroläther metalliert. Man läßt auf 0 °C erwärmen und tropft in eine bei –60 °C gehaltene Lösung von 5 g Acetanhydrid in 50 ml Äther ein. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, schüttelt mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und erhält durch Destillation 4.0 g (2a).

3-Äthoxy-5-oxo-3-hexinsäure-orthotriäthylester (3a)

2.3 g (2a) in 2 ml Äthanol tropft man in eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.23 g Na in 10 ml Äthanol und erwärmt nach einigen min auf Raumtemperatur. Nach 30 min wird mit 50 ml H₂O verdünnt, ausgeäthert und destilliert [Ausbeute 1.25 g (3a)].

Eingegangen am 28. März 1970 [Z 191]

[*] R. Finding und Prof. Dr. U. Schmidt
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Forschungsrat unterstützt.

[1] β -Polycarbonylverbindungen, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: A. Hochrainer, S. Hellweger, W. Silhan u. U. Schmidt, Mh. 99, 2153 (1968).

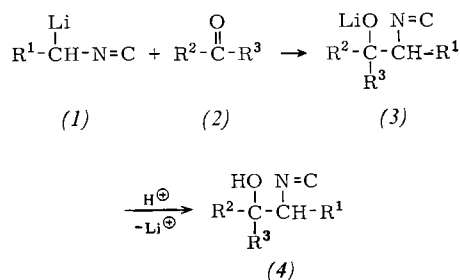
[2] M. Gaudemar, Ann. Chimie [13], 1, 161 (1956).

2-Isocyan-1-alkanoole aus Carbonylverbindungen und α -metallierten Isocyaniden^[1]

Von Walter A. Böll, Fritz Gerhart, Axel Nürrenbach und Ulrich Schöllkopf^[*]

Läßt man α -Isocyanalkyllithiumverbindungen (1)^[2] mit Carbonylverbindungen (2) reagieren und neutralisiert nach ca. 10 min (bei –70 °C) mit Eisessig, so sind in guten Ausbeuten 2-Isocyan-1-alkanoole (β -Hydroxy-isocyanide) (4) zu

erhalten. Diese verdienen Beachtung, weil sie in Vinylisocyanide überführbar^[3] oder zu 1,2-Aminoalkoholen verseifbar sind, das heißt: auf diesem Wege lassen sich Aminomethylgruppen nucleophil in Carbonylverbindungen einführen^[4].



(4)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)
(a)	H	H	C ₆ H ₅	80
(b)	H	CH ₃	C ₆ H ₅	75
(c)	(CH ₃) ₂ N–CH ₂ –CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	75

Zwischenstufen sind die Addukte (3)^[2]; setzt man statt Eisessig Benzoylchlorid oder Acetanhydrid zu, so erhält man die Benzoate bzw. Acetate von (4)^[5], z. B. beim Versuch mit Isocyanmethyllithium und Benzaldehyd das Benzoat von (3a) (Fp = 57 °C) bzw. das Acetat von (3a) (Fp = 85–86 °C).

1-Isocyan-2-phenyl-2-propanol (4b)

Zu 0.105 mol Butyllithium (66 ml einer 1.6 N Lösung in Hexan) in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei –70 °C unter Rühren (Stickstoffatmosphäre) 5.6 ml (0.1 mol) Methylisocyanid in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran. Zur Suspension des Isocyanmethyllithiums gab man nach 10 min bei der gleichen Temperatur 12.0 g (0.1 mol) Acetophenon in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran und neutralisierte nach 10 min mit 6.3 g (0.105 mol) Eisessig in 10 ml