

McMurry-Reaktion der 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine

Walter Dormagen und Eberhard Breitmaier*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

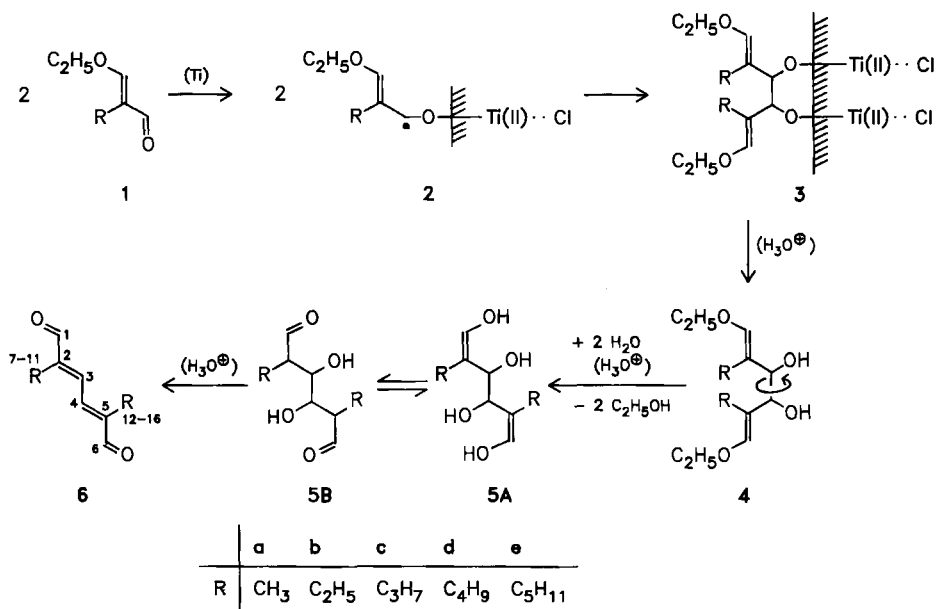
Eingegangen am 15. November 1985

McMurry Reaction of 2-Alkyl-3-ethoxyacroleins

McMurry reductive coupling of 2-alkyl-3-ethoxyacroleins **1** yields 2,5-dialkylhexadienedials **6**. (*E*) Configuration at the 2,3- and 4,5-double bonds of these dialdehydes is derived from three-bond carbon-13 proton coupling. A mechanism similar to that discussed for McMurry coupling of carbonyl compounds is proposed.

Die McMurry-Reduktion von Carbonylverbindungen hat sich zur Synthese von Alkenen mit sperrigen Substituenten bewährt¹⁾. Auch die 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine **1**²⁾ lassen sich unter McMurry-Bedingungen¹⁾ reaktiv kuppeln. Als Reaktionsprodukte werden 2,5-Dialkyl-2,4-hexadiendiale **6** isoliert.

Die Reaktion folgt wahrscheinlich in den ersten Schritten dem von Geise und Mitarbb.³⁾ vorgeschlagenen Mechanismus. Demnach dimerisieren zunächst zwei Anionen-Radikale **2** des 3-Ethoxyacroleins **1** auf der Oberfläche des aktiven Titan(II)-Reagenzes zu einem Titanpinakolat **3**. Seine saure Hydrolyse führt zum entsprechenden Pinakol **4**. Die anschließende



zweimalige Abspaltung von Ethanol ergibt das Bisenol **5A** des Dialdehyds **5B**, welches durch doppelte Eliminierung von Wasser schließlich in das 2,4-Hexadiendial **6** übergeht.

Die (*E*)-Konfiguration an den Doppelbindungen in 2,3- und 4,5-Stellung von **6** ergibt sich aus den Kohlenstoff-13-Protonen-Kopplungen der Aldehyd-C-Atome über drei Bindungen: Man beobachtet in den ^{13}C -NMR-Spektren $^3J_{\text{CH}} = 9.5 \text{ Hz}$ für die *cis*-Konfiguration der Kopplungspartner C-1(6) und 3(4)-H⁴⁾.

2,4-Hexadiendial und insbesondere sein 2,5-Dimethyl-Derivat **6a** sind als Haut- und Haarbräuner von Interesse⁵⁾.

Tab. 1. Ausbeuten und Charakterisierungsdaten der 2,5-Dialkyl-2,4-hexadiendiale **6a–e**

Nr.	R	Ausb. %	Schmp. °C	Summen- formel	Molekülmasse Ber.	MS, m/z ^{a)}	% ^{b)}
6a	CH ₃	29.3	156	C ₈ H ₁₀ O ₂	138.0681	138.0679	63.9
6b	C ₂ H ₅	30.6	98	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166.0994	166.0994	22.2
6c	C ₃ H ₇	29.8	Öl	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194.1307	194.1305	33.5
6d	C ₄ H ₉	33.8	Öl	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222.1620	222.1618	18.6
6e	C ₅ H ₁₁	34.2	Öl	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250.1933	250.1923	7.3

^{a)} Hochaufgelöste Masse des Molekül-Ions. — ^{b)} Rel. Häufigkeit des Molekül-Ions in Bezug auf das Basis-Ion.

¹H-NMR-Verschiebungen [ppm] in Deuteriochloroform (q: Quartett; t: Triplet; st: Sextett; m: Multiplett; ohne Anmerkung: Singulett)

Nr.	R	1(6)-H	3(4)-H	7(12)-H	8(13)-H	9(14)-H	10(15)-H	11(16)-H
6a	CH ₃	9.65	7.36	2.03				
6b	C ₂ H ₅	9.55	7.19	2.46 (q)	1.00 (t)			
6c	C ₃ H ₇	9.53	7.22	2.41 (t)	1.40 (st)	0.87 (t)		
6d	C ₄ H ₉	9.55	7.20	2.47 (t)	1.45 (m)	1.30 (m)	0.85 (t)	
6e	C ₅ H ₁₁	9.50	7.20	2.43 (t)	1.6		1.2 (m)	0.9 (t)

^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm] in Deuteriochloroform

Nr.	R	C-1(6)	C-2(5)	C-3(4)	C-7(12)	C-8(13)	C-9(14)	C-10(15)	C-11(16)
6a	CH ₃	194.2	144.0	140.3	10.1				
6b	C ₂ H ₅	194.5	149.6	139.1	17.6	13.6			
6c	C ₃ H ₇	194.1	148.3	140.3	26.4	22.5	13.9		
6d	C ₄ H ₉	194.0	148.7	140.1	26.3	24.1	22.7	13.8	
6e	C ₅ H ₁₁	194.2	148.8	140.2	31.9	29.2	24.7	22.5	14.0

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung und der *Bayer AG*, Leverkusen, für die Bereitstellung einiger Chemikalien im Rahmen von Hochschullieferungen.

Experimenteller Teil

Reagenzlösung: Zu dem in ein Schlenk-Rohr eingewogenen Titan(III)-chlorid (3.1 g, 20 mmol) gibt man unter Inertgas absol. Tetrahydrofuran (60 ml). Die Suspension wird auf 0°C abgekühlt und vorsichtig mit Lithiumaluminiumhydrid (0.38 g, 10 mmol) versetzt, so daß die unter starkem Schäumen einsetzende Wasserstoff-Entwicklung unter Kontrolle bleibt. Die Farbe der Suspension ändert sich dabei von violett nach schwarz. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei 0°C gerührt. Um die Hydrierung als Nebenreaktion zu unterdrücken, wird die Suspension eine weitere h unter Rückfluß erhitzt, dann auf 0°C abgekühlt und in diesem Zustand eingesetzt.

2,5-Dialkyl-2,4-hexadiendiale 6a–e: Das 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein (**1a–e**, 20 mmol) wird in absol. Tetrahydrofuran (10 ml) gelöst. Die Lösung wird zu der im Schlenk-Rohr unter Inertgas befindlichen, auf 0°C temperierten Suspension des McMurry-Reagenzes in Tetrahydrofuran getropft. Nach vollständiger Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 1 h. Anschließend kühlt man auf 0°C, gibt vorsichtig (Aufschäumen!) wäßrige 2 N HCl (40 ml) hinzu und extrahiert fünfmal mit Chloroform (je 40 ml). Der Chloroform-Extrakt wird dreimal mit Wasser (je 40 ml) gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Eindampfen des Filtrates im Rotationsverdampfer gibt ein gelbes Öl als Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Chloroform/Methanol 100:0.75) gereinigt wird. Aus der Hauptfraktion erhält man **6a** und **b** als hellgelbe Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert werden können; **6c–e** sind gelbe Öle.

CAS-Registry-Nummern

(*E*)-**1a**: 62055-46-3 / (*E*)-**1b**: 73405-95-5 / (*E*)-**1c**: 73405-96-6 / (*E*)-**1d**: 73405-98-8 / (*E*)-**1e**: 73405-99-9 / (*E,E*)-**6a**: 99885-82-7 / (*E,E*)-**6b**: 99885-83-3 / (*E,E*)-**6c**: 99885-84-4 / (*E,E*)-**6d**: 99885-85-5 / (*E,E*)-**6e**: 99885-86-6 / TiCl_3 : 7705-07-9

¹⁾ Übersicht mit 40 Literaturzitaten: P. Welzel, Nachr. Chem. Tech. Lab. **31**, 814 (1983).

²⁾ E. Breitmaier und S. Gassenmann, Chem. Ber. **104**, 665 (1971).

³⁾ R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp und H. Y. Geise, J. Org. Chem. **47**, 248 (1982).

⁴⁾ J. L. Marshall, Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis. Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida, USA 1983.

⁵⁾ R. Welters, G. Moeschl und H. D. Allardt, Dt. Offenlegungsschrift 2722725, 30. Nov. 1978.

[264/85]