

Enoläther, VII¹⁾

Reaktionen elektronreicher Olefine mit Aldehyden

von Franz Effenberger und Roland Maier²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-7 Stuttgart

Eingegangen am 19. September 1969

1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen (1) und 1,1-Dipiperidino-äthylen (2) reagieren mit aromatischen Aldehyden 3 zu Zimtsäureamiden. Mit Salicylaldehyden erhält man in glatter Reaktion Coumarine.

Enol Ethers, VII¹⁾. Reactions of Aldehydes with Electron-rich Alkenes

1-Dimethylamino-1-äthoxyethylene (1) and 1,1-dipiperidinoethylene (2) react with aromatic aldehydes 3 to give cinnamamides. Coumarines are obtained on reaction with salicylic aldehydes.

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung über Reaktionen aromatischer Aldehyde mit 1,1-Bis-dialkylamino-alkenen³⁾ veranlaßt uns, über unsere Ergebnisse bei ähnlichen Umsetzungen zu berichten.

Bei Untersuchungen über den Mechanismus der Reaktion von Isocyanaten mit elektronreichen Olefinen^{4,5)} fanden wir eine nahezu synchron verlaufende Cycloaddition an Enoläther, dagegen Substitution bei Keten-(*O.O.*-, *O.N.*-, *N.N.*-)acetalen. Bei der Umsetzung von 1,1-Bis-dialkylamino-äthylenen mit Sulfonylisocyanaten konnten wir Dipole⁶⁾ als Zwischenstufen der Substitutionsreaktion isolieren⁷⁾.

Aldehyde sind als elektrophile Agenzien für Umsetzungen mit Enaminen geeignet^{8,9)}.

Wir haben nun die Reaktionsweise von Keten-*O.N.*-acetalen und Keten-*N.N.*-acetalen mit aromatischen Aldehyden untersucht, um die Reaktivitätsunterschiede elektronreicher Olefine gegenüber Aldehyden einerseits und Isocyanaten⁵⁾ andererseits zu vergleichen.

1) VI. Mitteilung: F. Effenberger und W. Hartmann, Chem. Ber. 102, 3260 (1969).

2) Teil der Dissertation R. Maier, Univ. Stuttgart 1966.

3) D. H. Barton, G. Hewitt und P. G. Sammes, J. chem. Soc. [London] 1969 C, 16.

4) F. Effenberger und G. Kiefer, Angew. Chem. 79, 936 (1967); Angew. Chem., internat. Edit. 6, 951 (1967); Dissertation G. Prossel, Univ. Stuttgart 1969.

5) F. Effenberger, R. Gleiter und G. Kiefer, Chem. Ber. 99, 3892 (1966).

6) Dissertation R. Gleiter, Univ. Stuttgart 1964; Dissertation G. Kiefer, Univ. Stuttgart 1967.

7) Habilitationsschrift F. Effenberger, Univ. Stuttgart 1964.

8) L. Birkofer, S. M. Kim und H. D. Engels, Chem. Ber. 95, 1495 (1962).

9) L. A. Paquette und H. Stücki, J. org. Chemistry 31, 1232 (1966).

Beschreibung der Versuche

Zimtsäuredimethylamid (4a). — 11.5 g *1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthyl*¹⁰⁾ (**1**) in 20 ccm absol. Äther werden unter Wasserkühlung zu einer Lösung von 10.6 g *Benzaldehyd* (**3a**) getropft und 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende rote Öl wird mit Petroläther angerieben. Ausbeute 2.9 g (16%), nach Umkristallisieren aus Benzol 2.2 g (12%) vom Schmp. 102° (Lit.¹¹⁾ 103°).

p-Chlor-zimtsäuredimethylamid (4b). — Analog **4a** aus 11.5 g **1** und 14.0 g *p-Chlorbenzaldehyd* (**3b**). Ausbeute 5.1 g (28%), nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 4.1 g (23%) vom Schmp. 226–228°.

C₁₁H₁₂ClNO (209.7) Ber. C 63.00 H 5.77 N 6.68 Gef. C 63.40 H 5.90 N 6.44

Zimtsäurepiperidid (5a). — 1.06 g **3a** werden mit 1.94 g *1,1-Dipiperidino-äthyl*²⁾ (**2**) l Stde. auf 70° erhitzt; anschließend wird mit Petroläther angerieben. Ausbeute 1.0 g (47%), nach Umkristallisieren aus Petroläther 0.8 g (37%) vom Schmp. 122° (Lit.¹²⁾ 122°).

p-Chlor-zimtsäurepiperidid (5b). — Analog **5a** aus 1.4 g **3b** und 1.94 g **2**. Ausbeute 1.0 g (40%), nach Umkristallisieren aus Petroläther 0.8 g (35%) vom Schmp. 132–134°.

C₁₄H₁₆ClNO (249.7) Ber. C 67.34 H 6.46 N 5.61 Gef. C 67.41 H 6.15 N 5.67

Substit. Cumarine 7 (Allgemeine Arbeitsweise). — 1.15 g (0.01 Mol) **1** in 20 ccm absol. Äther werden unter Rühren zu einer Lösung von 0.01 Mol *Salicylaldehyd* **6a–d** in 40 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, eingedampft und der Rückstand, wenn nötig, mit Petroläther angerieben.

Nr. X	Aldehyd Y	Rohprodukte		Erhaltene Cumarine			Lit.
		Ausb.	Schmp.	Ausb.	Schmp.	Schmp.	
6a	H H	1.22 g	—	—	0.9 g (55%)	68–70°	67° ¹³⁾
b	Cl H	1.57 g	1.35 g (75%)	164–165°	1.1 g (60%)	165°	162° ¹⁴⁾
c	Br H	2.00 g	1.50 g (67%)	162–163°	1.3 g (58%)	164°	160° ¹⁵⁾
d	Br Br	2.80 g	1.60 g (53%)	168–174°	1.4 g (46%)	178–180°	177° ¹⁶⁾

¹⁰⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und U. P. Beyerlin, Chem. Ber. **97**, 3081 (1964).

¹¹⁾ H. Staudinger und N. Kon, Liebigs Ann. Chem. **384**, 119 (1911).

¹²⁾ H. Staudinger und H. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 705 (1923).

¹³⁾ W. H. Perkin, Liebigs Ann. Chem. **147**, 232 (1868).

¹⁴⁾ H. Bäsecke, Liebigs Ann. Chem. **154**, 84 (1870).

¹⁵⁾ H. Simons und G. Wenzel, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2327 (1900).

¹⁶⁾ H. Simons und G. Wenzel, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1965 (1900).