

LEONHARD BIRKOFER, ALFRED RITTER und HORST WIEDEN

## Kohlenstoffketten-Verlängerung durch siliciumorganische Verbindungen, XII<sup>1)</sup>

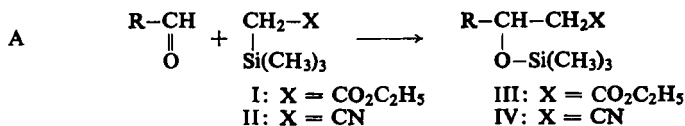
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 12. Oktober 1961)

Verbindungen mit stark polarer Si—C-Bindung wie Trimethylsilyl-essigsäure-ester, Siliconeopentylcyanid und Trimethylsilyl-isobuttersäureester reagieren mit Aldehyden bei Gegenwart basischer Katalysatoren unter Bildung von thermisch stabilen  $\beta$ -Trimethylsiloxy-carbonsäureestern bzw. -nitrilen. Diese lassen sich leicht zu den entsprechenden  $\beta$ -Hydroxy-Verbindungen entsilylieren. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

N-Heterocyclen werden durch Einführung einer Trialkylsilylgruppe am Stickstoff aktiviert, was auf einer Polarisierung der Si—N-Bindung beruht<sup>2)</sup>. In Fortführung unserer Arbeiten über die Aktivierung durch Silylierung untersuchten wir, ob auch Verbindungen mit polarisierter Si—C-Bindung erhöhte Reaktionsbereitschaft aufweisen.

Im Trimethylsilyl-essigsäure-äthylester (I) und im Siliconeopentylcyanid (II) liegen derartige Bindungen vor, die nach J. R. GOLD, L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE<sup>3)</sup> sowie nach L. H. SOMMER und N. S. MARANS<sup>4)</sup> nicht nur durch verd. Alkali oder verd. Salzsäure, sondern auch mit absol. Äthanol gespalten werden. Man konnte damit rechnen, daß I und II wegen ihrer polarisierten Si—C-Bindung außer mit Alkohol auch mit anderen polare Gruppen tragenden organischen Verbindungen, wie z. B. den Aldehyden, reagieren. So war eine Reaktion von I bzw. II in dem Sinne denkbar, daß sich unter Kettenverlängerung durch Addition von I bzw. II an den Aldehyd und gleichzeitiger Lösung der Si—C-Bindung ein  $\beta$ -Trimethylsiloxy-carbonsäureester (III) bzw. -nitril (IV) bildet (Schema A):



### UMSETZUNG VON I MIT ALDEHYDEN

Benzaldehyd (V) reagiert selbst nach mehrstündiger Einwirkung bei 170—180° nicht mit Trimethylsilyl-essigsäure-äthylester (I). Nach Zusatz von etwas gepulvertem Natriumhydroxyd oder in wenig Pyridin gelöstem Kaliumtetramethoxyaluminat ( $\text{K}[\text{Al}(\text{OCH}_3)_4]$ ) entsteht in 46-proz. Ausbeute der erwartete  $\beta$ -Trimethylsiloxy-

<sup>1)</sup> XII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XI. Mitteil.: L. BIRKOFER, A. RITTER und J. SCHRÄMM, Chem. Ber. 95, 426 [1962].

<sup>2)</sup> L. BIRKOFER, P. RICHTER und A. RITTER, Chem. Ber. 93, 2804 [1960].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 70, 2874 [1948].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 1935 [1950].

$\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (VIIIa) neben etwa 9% *trans*-Zimtsäure-äthylester. VIIIa läßt sich bereits durch Erhitzen mit wäbr. Äthanol fast quantitativ zu  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-propionsäureester (IXa) entsilylieren. Während IXa nach der üblichen Reformatsky-Reaktion leicht zugänglich ist, führt diese Reaktion in vielen Fällen nicht zum gewünschten  $\beta$ -Hydroxyester, sondern unter Wasserabspaltung sofort zum entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester. So wird z. B. der Anisaldehyd (VI) stets nur in den *trans-p*-Methoxy-zimtsäureester übergeführt<sup>5</sup>).

Setzt man dagegen VI mit I bei Anwesenheit von  $K[Al(OCH_3)_4]$  um, so erhält man neben 23% *trans-p*-Methoxy-zimtsäure-äthylester etwa 40%  $\beta$ -Trimethylsiloxy- $\beta$ -[*p*-methoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (VIIIb), der mit wäbr. Methanol zu dem  $\beta$ -Hydroxyester IXb entsilyliert werden kann.

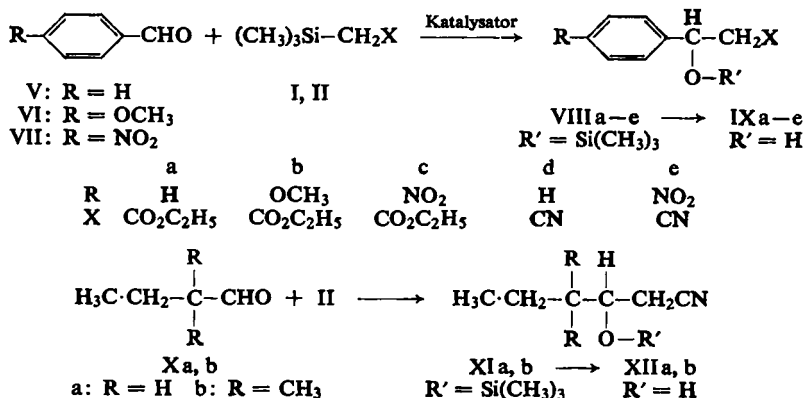
*p*-Nitrobenzaldehyd (VII) reagiert nach REFORMATSKY nicht, gibt dagegen mit I in 81-proz. Ausb.  $\beta$ -Trimethylsiloxy- $\beta$ -[*p*-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester (VIIIc), der zu IXc entsilyliert wird. Es fallen nur etwa 2% *p*-Nitro-zimtsäure-äthylester an.

#### UMSETZUNG VON II MIT ALDEHYDEN

Siliconeopentylcyanid (II) gibt mit Benzaldehyd (V) neben *cis*- und *trans*-Zimtsäurenitril  $\beta$ -Trimethylsiloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäurenitril (VIIId), das mit Methanol/Wasser  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-propionitril (IXd) liefert. Mit konz. Salzsäure kann VIII d zu  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-propionsäureamid<sup>6</sup>) verseift werden.

Aus *p*-Nitro-benzaldehyd (VII) bildet sich mit II in 78-proz. Ausb.  $\beta$ -Trimethylsiloxy- $\beta$ -[*p*-nitro-phenyl]-propionitril (VIIIe). *p*-Nitro-zimtsäurenitril tritt nicht auf. VIIIe wird mit Äthanol, dem einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt sind, zum  $\beta$ -Hydroxy-nitril IXe entsilyliert. Mit konz. Salzsäure erhält man aus VIIIe  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -[*p*-nitro-phenyl]-propionamid<sup>7</sup>).

II reagiert auch mit aliphatischen Aldehyden. Butyraldehyd (Xa) und II ergeben neben *cis*- und *trans*- $\alpha,\beta$ -Hexensäurenitril  $\beta$ -Trimethylsiloxy-capronsäurenitril (XIa),



<sup>5</sup>) N. BUNGE, J. russ. physik.-chem. Ges. 41, 460 [1909]; C. 1909 II, 819.

<sup>6</sup>) Die Verbindung ist mit einem nach TH. POSNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 2316 [1905], erhaltenen Präparat identisch.

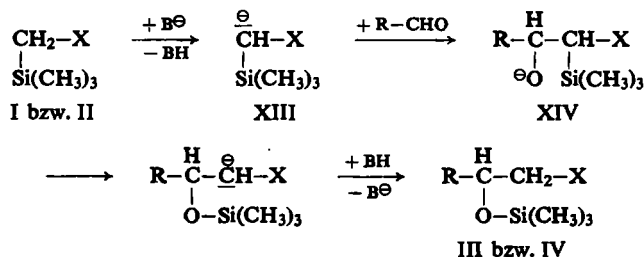
<sup>7</sup>) Identisch mit dem von A. BASLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1494 [1884], dargestellten Produkt.

das sich mit wäßr. Methanol zu dem nach REFORMATSKY ebenfalls nicht zugänglichen  $\beta$ -Hydroxy-capronsäurenitril (XIIa) entsilylieren läßt. Analog erhält man aus 2,2-Dimethyl-butanal (Xb) neben *cis*- und *trans*- $\gamma,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\beta$ -hexensäurenitril das Nitril XIb und aus diesem das Hydroxynitril XIIb.

#### ZUM REAKTIONSMCHANISMUS

Die Kettenverlängerung der Aldehyde durch polarisierte Si—C-Bindungen tragende Ester bzw. Nitrile führt auch in solchen Fällen zu den entsprechenden  $\beta$ -Hydroxy-Verbindungen, bei denen nach REFORMATSKY nur  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Stoffe entstehen, da die sich zunächst bildenden  $\beta$ -Trimethylsiloxy-Verbindungen stabil sind. Die anschließende Entsilylierung mit Alkohol ist so schonend, daß eine Dehydratisierung der entstandenen  $\beta$ -Hydroxy-Verbindungen nicht eintritt.

Da Aldehyde mit I bzw. II nur bei Anwesenheit eines Katalysators reagieren, erfolgt die Bildung der  $\beta$ -Hydroxy-Verbindungen wahrscheinlich nicht durch direkte Addition bei der Komponenten unter gleichzeitiger Lösung der Si—C-Bindung. Vermutlich wird zunächst durch Einwirkung der Base  $B^{\ominus}$  auf die  $\alpha$ -ständige Methyleneinheit von I bzw. II ein Proton unter Bildung des Carbeniat-Ions XIII abgespalten, das dann seinerseits nucleophil am Aldehyd-C-Atom unter Knüpfung einer C—C-Bindung angreift. Das dabei entstehende Alkoholat-Anion XIV erleidet wohl die intramolekulare „Umsilylierung“, der sich eine Protonenaufnahme zu III bzw. IV anschließt.

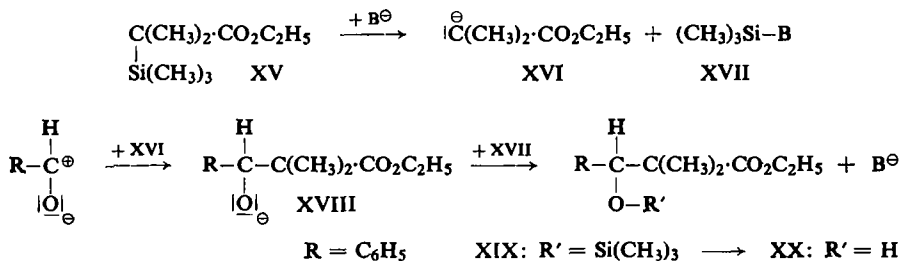


Die Bildung der als Nebenprodukte auftretenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester bzw. Nitrile erklären wir folgendermaßen: Über einen kleinen Teil des Zwischenproduktes XIV erfolgt nach Protonierung am Sauerstoff Abspaltung von Wasser, welches in geringem Ausmaße das Endprodukt III bzw. IV zu der  $\beta$ -Hydroxy-Verbindung entsilyliert. Diese wird unter den herrschenden Reaktionsbedingungen zur  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindung dehydratisiert. Letztere kann nicht durch Trimethylsilanol-Abspaltung aus III bzw. IV entstanden sein, da wir uns von der thermischen Beständigkeit der  $\beta$ -Trimethylsiloxy-Verbindungen — auch in Gegenwart alkalischer Katalysatoren — überzeugten.

Falls  $\beta$ -Trimethylsiloxy-Verbindungen ausschließlich nach obigem Mechanismus entstehen, dürften Aldehyde nicht mit einer Verbindung, die sich von I durch Ersatz der beiden  $\alpha$ -Methylenwasserstoffe durch Alkylreste unterscheidet, reagieren.  $\alpha$ -Trimethylsilyl-isobuttersäure-äthylester (XV) reagiert jedoch mit Benzaldehyd bei Anwesenheit von festem Natriumhydroxyd unter den üblichen Bedingungen. Es ent-

steht auch hier die  $\beta$ -Trimethylsiloxy-Verbindung XIX in 52-proz. Ausbeute, die mit salzsäurehaltigem Methanol zu XX entsilyliert wird.

Hiermit ist erwiesen, daß das oben diskutierte Reaktionsschema nicht allgemein gültig ist. Im vorliegenden Fall könnte zunächst das Katalysator-Anion  $B^\ominus$  nucleophil die Silylgruppe der Verbindung XV angreifen; das durch Spaltung der Si-C-Bindung auftretende Carbeniat-Ion XVI addiert sich nucleophil unter C-C-Verknüpfung am Aldehyd-C-Atom unter Bildung des Anions XVIII, das seinerseits nucleophil XVII angreift, wobei XIX gebildet wird.



Ob Verbindungen wie I und II, die freie  $\alpha$ -ständige Methylengruppen enthalten, auch nach diesem oder nur nach dem erstgenannten Mechanismus mit Aldehyden reagieren, ist nicht entschieden.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sowie Herrn Prof. Dr. W. NOLL, Anorganische Abteilung der Farnefabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Trimethylsilyl-essigsäure-äthylester* (I) stellten wir nach GOLD, SOMMER und WHITMORE<sup>8)</sup> aus der Grignard-Verbindung des Siliconeopentylchlorids<sup>8)</sup> und Chlorameisensäure-äthylester dar.

*Siliconeopentylcyanid* (II) wurde nach M. PROBER<sup>9)</sup> aus Dicyan und Siliconeopentylmagnesiumbromid gewonnen.

*Darstellung von  $\beta$ -Trimethylsiloxy-carbonsäureestern bzw. -nitrilen:* Eine Mischung des jeweiligen Aldehyds mit I bzw. II wurde mit dem Katalysator versetzt und in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß mehrere Stunden auf 160–180° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators unter Feuchtigkeitsausschluß wurde über eine Drehbandkolonne getrennt (Einzelheiten s. Tab. 1).

*Die Entsilylierung der  $\beta$ -Trimethylsiloxy-Verbindungen* erfolgte durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß in verd. Methanol oder Äthanol evtl. unter Säurezusatz. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 12 Torr wurde der Rückstand entweder fraktioniert oder umkristallisiert (vgl. Tab. 2).

<sup>8)</sup> Die Ausbeute an Siliconeopentylchlorid konnten wir gegenüber unserer früheren Vorschrift (L. BIRKOFER und A. RITTER, Liebigs Ann. Chem. **612**, 22 [1958]) von 61% auf etwa 85% erhöhen, indem wir Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan in die äther. Lösung des Methylmagnesiumbromids eintropfen ließen.

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **77**, 3224 [1955].

Tab. 1. Darstellung von  $\beta$ -Trimethylsiloxy-carbonsäureestern bzw. -nitrilen

Aldehyd g	I, II bzw. XV/g	Katalysator mg	Koch- dauer Stdn.	Reakt- Prod.	Ausb. g %	Sdp./Torr	Brechungs- index $n_D^{20}$	Elementaranalyse C H N
Benzaldehyd 10.6	I/20.0	NaOH 50	15	VIIIa	24.3 46	140°/12	1.4751 (266.4)	Ber. 63.12 8.33 Gef. 63.33 8.47
Anisaldehyd 27.2	I/40.0	K[Al(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>10)</sup> 440	12	VIIIb	23.1 39	97°/0.1	1.4852 (296.4)	Ber. 60.78 8.16 Gef. 60.88 7.95
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd 22.7	I/30.0	K[Al(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>10)</sup> 330	9	VIIIc	37.6 81	126°/0.1 Schmp. 43—44° <sup>11)</sup>	—	Ber. 54.00 6.80 4.50 Gef. 54.17 6.52 4.40
Benzaldehyd 21.2	II/23.0	NaOH 140	12	VIII d	11.9 27	141°/13	1.4872 (219.4)	Ber. 65.70 7.81 6.39 Gef. 65.79 7.87 6.43
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd 15.1	II/14.2	K[Al(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>10)</sup> 220	9	VIII e	20.6 78	148°/0.2 Schmp. 89° <sup>12)</sup>	—	Ber. 54.52 6.10 10.61 Gef. 54.54 6.08 10.57
Butyraldehyd 7.3	II/11.3	NaOH 40	18	XIa	1.8 10	103°/14 <sup>13)</sup>	1.4235 (185.3)	Ber. 58.33 10.34 7.56 Gef. 58.60 10.35 7.23
2,2-Dimethyl-butanal <sup>14)</sup> 30.0	II/33.9	NaOH 140	30	XIb	6.4 10	111°/11	1.4370 (213.4)	Ber. 61.92 10.87 6.57 Gef. 62.13 10.45 6.64
Benzaldehyd 10.4	XV <sup>15)</sup> /20.0	NaOH 95	8	XIX	15.1 52	81°/0.1	1.4735 (294.4)	Ber. 65.27 8.90 Gef. 65.54 8.68

10) Gelöst in 5 ccm Pyridin.

11) Gelbliche Prismen aus Äthanol/Wasser.

12) Hellgelbe Prismen aus Petroläther.

13) Gaschromatographisch getrennt im Beckman Megachrom; für dessen Benutzung danken wir Herrn Prof. Dr. F. KOKRE, Bonn, herzlichst.

14) H. BRUNNER und E. H. FARMER, J. chem. Soc. [London] 1937, 1039.

15) Dargestellt nach CH. R. HANCE und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 75, 994 [1953].

Tab. 2. Entsililylierung der  $\beta$ -Trimethylsilyloxy-Verbindungen

Trimethylsilyloxy-Verb. g	Methanol (Me) bzw. Äthanol (Äth) ccm	Wasser bzw. konz. HCl ccm	Kochdauer Stdn.	Reakt.-Prod.	Ausb. g %	Sdp./Torr	Brechungsindex $n_D^{20}$	Elementaranalyse	C	H	N
VIIIa	15 Äth	5	9	IXa	5.2	99°/0.4	1.5090	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> <sup>16)</sup>	Ber. 68.02	7.27	
7.6					94			(194.2)	Gef. 68.41	7.48	
VIIIb	12 Me	3	10	IXb	2.5	123°/0.3	1.5215	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 64.27	7.19	
3.6					92			(224.3)	Gef. 64.48	7.01	
VIIIc	15 Äth	0.2 HCl	1	IXc	3.1	Schmp. 46°	—	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> <sup>7)</sup>	Ber. 55.23	5.48	5.86
7.1					45			(239.2)	Gef. 55.27	5.54	5.90
VIII d	10 Me	5	6	IX d	3.1	112°/0.1	—	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sup>17)</sup>	Ber. 73.45	6.16	9.52
5.0					91			(147.2)	Gef. 73.64	6.23	9.25
VIII e	20 Äth	0.1 HCl	1	IX e	0.9	Schmp. <sup>18)</sup> 116°	—	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 56.25	4.20	14.58
1.5					83			(192.2)	Gef. 56.29	4.36	14.90
XIa	10 Me	3	8	XIIa	0.7	57°/0.2	1.4378	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	Ber. 63.68	9.80	12.39
1.3					89			(113.2)	Gef. 63.80	9.70	12.14
XIb	10 Me	3	3.5	XIIb	1.6	68°/0.2	1.4524	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO	Ber. 68.04	10.71	9.92
3.0					79			(141.2)	Gef. 68.14	10.50	9.54
XIX	20 Äth	3 + 0.1 HCl	4.5	XX	4.6	160°/12	1.5048	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> <sup>19)</sup>	Ber. 70.24	8.16	
6.2					98	Schmp. 39°		(222.3)	Gef. 70.30	8.28	

<sup>16)</sup> Identisch mit einer nach A. FINDLAY und E. M. HICKMANS, J. chem. Soc. [London] 95, 1004 [1909], dargestellten Verbindung.

<sup>17)</sup> Identisch mit einem nach N. S. VUL'FSON und L. KH. VINOGRAD, Doklady Akad. Nauk. S. S. R. 106, 669 [1956], ref. in C. A. 50, 13811 h [1956], erhaltenen Produkt.

<sup>18)</sup> Hellgelbe Prismen aus Äthanol.

<sup>19)</sup> ist im Sdp., Brechungsindex und IR-Spektrum identisch mit der nach E. E. BLAISE und A. COURTOT, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 592 [1906], durch Reformatsky-Synthese dargestellten Substanz. Andererseits konnte die nach E. E. BLAISE erhaltene Verbindung XX mit Hexamethyl-disilazan zu XIX silyliert werden. Die auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen XIX sind im Sdp., Brechungsindex und IR-Spektrum identisch.