

Leonhard Birkofer, Alfred Ritter¹⁾ und Hugo Vernaleken²⁾

Addition von silylierten Enolen an Benzoylchlorid und Benzaldehyd³⁾

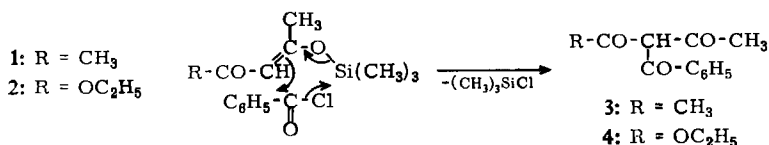
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 17. Februar 1966)

Silylierte Enole, wie 2-Trimethylsiloxy-penten-(2)-on-(4) (1), 2-Trimethylsiloxy-3-methyl-penten-(2)-on-(4) (11) sowie β -Trimethylsiloxy-crotonsäure-äthylester (2) reagieren mit Benzoylchlorid bzw. Benzaldehyd unter C—C-Verknüpfung.



Nach *Gilman und Clark*⁴⁾ reagiert β -Trimethylsiloxy-crotonsäure-äthylester⁵⁾ (2) mit Acetylchlorid unter Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen den Acetylrest zu β -Acetoxy-crotonsäure-äthylester. Nach unseren Befunden werden 2-Trimethylsiloxy-penten-(2)-on-(4)⁵⁾ (1) und 2 durch Benzoylchlorid unter C-Acylierung in 3-Benzoyl-pentandion-(2.4) (3) bzw. α -Benzoyl-acetessigsäure-äthylester (4) übergeführt, wobei die mögliche Beanspruchung des Silicium-3d-orbitals durch ein freies Elektronenpaar am Chloratom des Benzoylchlorids eine cyclische Anordnung der Reaktionspartner im Übergangszustand wahrscheinlich macht.



Die mit Benzoylchlorid erzielten Ergebnisse ließen erwarten, daß die silylierten Enole 1 und 2 mit Aldehydgruppen ähnlich reagieren. Die Umsetzung von 1 mit Benzaldehyd ergibt neben Hexamethyldisiloxan (8) 26% 3-Benzyliden-pentandion-(2.4) (6) und das bisher noch unbekannte 3-[α -Hydroxy-benzyl]-pentandion-(2.4) (7) zu 32%.

Vermutlich bildet sich aus Benzaldehyd und 1 unter C—C-Verknüpfung zunächst 5, das sich unter den Reaktionsbedingungen in 6, 7 und 8 umwandelt:

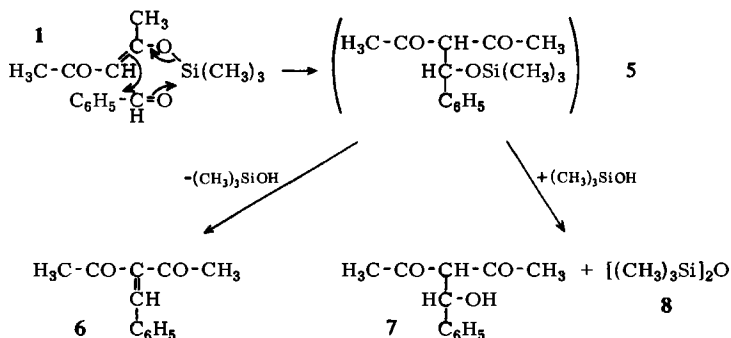
¹⁾ Jetzige Adresse: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr.

²⁾ Auszug aus der Dissertat. *H. Vernaleken*, Univ. Köln 1963.

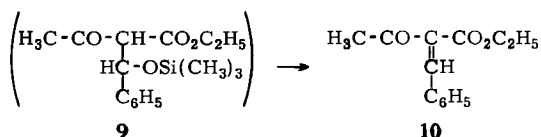
³⁾ XXIX. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XXVIII. Mitteil.: *L. Birkofer* und *P. Wegner*, Chem. Ber. **99**, 2512 (1966), vorstehend.

⁴⁾ *H. Gilman* und *N. R. Clark*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 967 (1947).

⁵⁾ Dargestellt nach *R. West*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3246 (1958); J. org. Chemistry **23**, 1552 (1958).

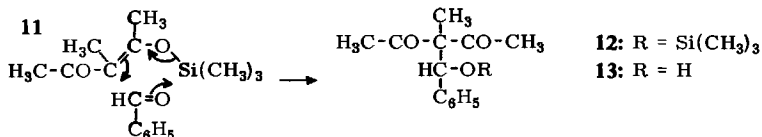


Die Verbindung **2** gibt analog, höchstwahrscheinlich über **9**, α -Benzyliden-acetessigsäure-äthylester (**10**) in 55-proz. Ausbeute.



Die Unbeständigkeit der Verbindungen **5** und **9** dürfte auf die Anwesenheit des aciden Wasserstoffs in 3- bzw. α -Stellung zurückzuführen sein.

Falls diese Vorstellung richtig ist, müßte die Umsetzung von Benzaldehyd mit einem Derivat von **1** ohne acide 3-CH-Gruppe ausschließlich das **5** und **9** entsprechende Additionsprodukt liefern. Setzt man 2-Trimethylsiloxy-3-methyl-penten-(2)-on-(4)⁵⁾ (**11**) mit Benzaldehyd um, so kann in der Tat das erwartete 3-Methyl-3-[α -trimethylsiloxy-benzyl]-pentandion-(2.4) (**12**) isoliert werden. **12** wird mit wäßrigem Methanol leicht zu **13** entsilyliert.



Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für die Unterstützung der Arbeit und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für überlassene Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von 2-Trimethylsiloxy-penten-(2)-on-(4) (**1**) mit Benzoylchlorid: 8.6 g (0.05 Mol) **1** und 7.0 g (0.05 Mol) Benzoylchlorid wurden in einer Destillationsapparatur bei 140° Badtemperatur erhitzt. Innerhalb von 5 Min. destillierten 5.8 g Trimethylchlorsilan ab. Die fraktionierte Destillation des Rückstandes lieferte 8.4 g (75%) 3-Benzoyl-pentandion-(2.4) (**3**) vom Sdp._{0.2} 112° (bzw. Sdp.₂₂ 167°), was mit den Angaben von Nef⁶⁾ übereinstimmt. Der Konstitutionsbeweis von **3** stützt sich auf die Analyse sowie das IR-Spektrum (in CCl₄-Lösung), für das eine sehr breite und intensive Absorption bei 1600/cm charakteristisch ist („conjugate chelation“), die für den Enol-Charakter von **3** spricht. Das Fehlen einer Vinylester-Bande schließt eine O-Acylierung aus.

C₁₂H₁₂O₃ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.95 H 5.75

⁶⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 277, 59 (1893).

Umsetzung von β -Trimethylsiloxy-crotonsäure-äthylester (2) mit Benzoylchlorid: Äquimolare Mengen von 2 und Benzoylchlorid wurden unter den oben geschilderten Bedingungen 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Während dieser Zeit destillierte Trimethylchlorsilan ab. Zweimalige Fraktionierung des Rückstandes ergab ein Produkt vom Sdp._{0,05} 97° (bzw. Sdp.₁₁ 169°), das sich durch IR-Spektrum und Analyse als α -Benzoyl-acetessigsäure-äthylester (4) auswies, der mit dem von Michael und Hibbert⁷⁾ dargestellten Produkt gleichen Siedepunktes identisch ist. Das IR-Spektrum zeigt u. a. zwei intensive Banden bei 1742 und 1691/cm, von denen die erste als Ester- und die zweite als Keto-Carbonyl-Bande gedeutet werden kann. Wichtig ist das Fehlen einer Vinylester-Bande bei 1770–1800/cm.

C₁₃H₁₄O₄ (234.2) Ber. C 66.66 H 6.02 Gef. C 67.31 H 5.96

Umsetzung von 2-Trimethylsiloxy-penten-(2)-on-(4) (1), β -Trimethylsiloxy-crotonsäure-äthylester (2) und 2-Trimethylsiloxy-3-methyl-penten-(2)-on-(4) (11) mit Benzaldehyd: Je 50 mMol der silylierten Enole 1, 2 und 11 wurden mit 50 mMol Benzaldehyd versetzt, 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend fraktioniert. (Bei den Versuchen mit 1 und 2 zog man vorher bei 15 Torr das entstandene Hexamethyldisiloxan (8) ab.)

Aus 1 wurden 3-Benzyliden-pentandion-(2.4) (6) vom Sdp._{0,1} 128°⁸⁾ (Ausb. 26%) und (aus dem Destillationsrückstand) 3-[α -Hydroxy-benzyl]-pentandion-(2.4) (7) erhalten (Ausb. 32%), Schmp. 165° (Äthanol). Ihre Struktur wurde durch Analyse und IR-Spektrum bewiesen.

6: C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.69 H 6.36

IR (als Flüssigkeit zwischen Steinsalzplatten): CO-Banden bei 1710 und 1660; C=C-Bande bei 1618; Aromaten-Banden bei 1600, 1573, 1491, 1447, 760 und 692/cm (monosubstituierter Benzolkern).

7: C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.87 H 6.87

IR (als Flüssigkeit zwischen Steinsalzplatten): Es enthält die typischen Banden des monosubstituierten Benzolkerns, eine scharfe OH-Bande bei 3460 sowie zwei Carbonyl-Banden bei 1717 und 1690/cm.

2 ergab in 55-proz. Ausbeute α -Benzyliden-acetessigsäure-äthylester (10)⁹⁾ vom Sdp._{0,2} 125° und Schmp. 58° (Äthanol).

IR (als Flüssigkeit zwischen Steinsalzplatten): Keto-Bande α,β -ungesättigter Ester bei 1730 sowie weitere Keto-Bande bei 1667; C=C-Bande bei 1629/cm.

C₁₃H₁₄O₃ (218.2) Ber. C 71.56 H 6.42 Gef. C 72.12 H 6.58

11 führte in 40-proz. Ausbeute zu 3-Methyl-3-[α -trimethylsiloxy-benzyl]-pentandion-(2.4) (12) vom Sdp._{0,15} 126°, n_D^{20} 1.5757. Das IR-Spektrum weist neben der Absorption im Carbonyl-Bereich und den typischen Banden des monosubstituierten Benzolkerns die charakteristischen Silyl-Banden bei 1250 und 846/cm auf.

C₁₆H₂₄O₃Si (292.4) Ber. C 65.72 H 8.27 Gef. C 65.31 H 8.29

Die Struktur von 12 wurde ferner durch Entsilylierung (kurzes Kochen mit wäbr. Methanol) zu 3-Methyl-3-[α -hydroxy-benzyl]-pentandion-(2.4) (13) bewiesen:

Farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 173° (Äthanol).

C₁₃H₁₆O₃ (220.2) Ber. C 70.88 H 7.32 Gef. C 71.00 H 7.25

⁷⁾ A. Michael und H. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4380 (1908).

⁸⁾ Identisch mit der von E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. 281, 25 (1894), auf anderem Wege dargestellten Verbindung.

⁹⁾ L. Claisen und F. E. Matthews, Liebigs Ann. Chem. 218, 170 (1883), erhielten 10 durch Reaktion von Acetessigsäure-äthylester mit Benzaldehyd. [68/66]