

Klaus Rühlmann, Horst Seefluth und Hans Becker

Über die Umsetzung von Säurederivaten und Halogensilanen mit Alkalimetallen, V¹⁾

Darstellung von Acyloinen aus Carbonsäureestern mit funktionellen Gruppen in β -Stellung

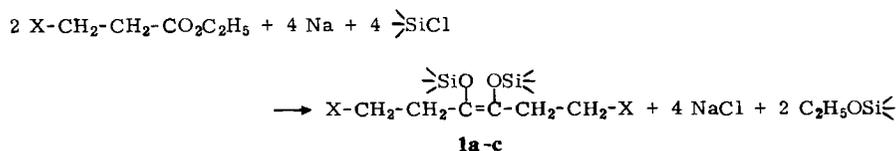
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 14. Juni 1967)

Carbonsäureester mit Alkoxy-, Alkylmercapto-, Dialkylamino- oder Alkoxy-carbonylgruppen in β -Stellung zur Estergruppe werden mit Natrium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan in offenkettige (**1a–c**) oder cyclische Bis-trimethylsiloxy-alkene (**2a–c**, **3**) übergeführt, aus denen durch Solvolyse die entsprechenden Acyloine entstehen.

Die Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkalimetallen führt in inerten Lösungsmitteln zu Acyloinen²⁾. Dabei stören O- oder N-funktionelle Gruppen in γ -Stellung oder in größerer Entfernung von der Estergruppe den Ablauf der Reaktion nicht³⁾. Carbonsäureester mit funktionellen Gruppen in β -Stellung dagegen ließen sich nur in wenigen Fällen zu Acyloinen kondensieren⁴⁾. Im stark basischen Reaktionsmedium der Bouveault-Blanc-Reaktion kommt es fast stets zu β -Eliminierungen⁵⁾. Durch Gewährleistung eines neutralen Mediums während der Acyloinkondensation sollte die Eliminierung jedoch weitgehend unterdrückt werden. Tatsächlich gelang es, β -substituierte Carbonsäureester mit Natrium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan⁶⁾ in guten Ausbeuten in die entsprechenden Bis-trimethylsiloxy-alkene überzuführen. Da diese als potentielle Acyloine zu betrachten sind, ermöglicht der Zusatz von Trimethylchlorsilan eine echte Erweiterung des Bereiches der ursprünglichen Acyloinsynthese.

Zunächst wurden β -substituierte Propionsäureester eingesetzt.



a: X = C₂H₅O **b:** X = C₂H₅S **c:** X = (C₂H₅)₂N

¹⁾ IV. Mitteil.: U. Schröpfer und K. Rühlmann, Chem. Ber. 98, 1352 (1965).

²⁾ L. Bouveault und G. H. Blanc, Bull. Soc. chim. France(3) 31, 666 (1904); L. Bouveault und R. Loquin, ebenda 35, 629 (1906).

³⁾ K. Th. Finlay, Chem. Reviews 64, 573 (1964).

⁴⁾ 4a) N. J. Leonard, R. C. Fox und M. Oki, J. Amer. chem. Soc. 76, 5708 (1954); 4b) A. C. Cope und E. C. Herrick, ebenda 72, 983 (1950); 4c) J. J. Bloomfield und J. R. S. Ireland, J. org. Chemistry 31, 2017 (1966); Tetrahedron Letters [London] 1966, 2971.

⁵⁾ Z. B. Röhm & Haas Co. (Erf. N. M. Bortnick), Amer. Pat. 2393737 (1946), C. A. 40, 3127 (1946); G. Colovray und G. Descotes, Bull. Soc. chim. France 1965, 1985; B. Coffin und R. F. Robbins, J. chem. Soc. [London] 1966, 334.

⁶⁾ vgl. U. Schröpfer und K. Rühlmann, Chem. Ber. 96, 2780 (1963); 97, 1383 (1964).

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Bis-trimethylsiloxy-alkene 1 und 2 (vgl. Tab. 1): 0.5 Mol (bzw. 0.25 Mol bei der Darstellung der Verbindungen vom Typ 2) β -substituierter *Propionsäureester* wurden mit 1 g-Atom *Natrium* und 1.17 Mol *Trimethylchlorsilan* in 400 ccm inertem Lösungsmittel (Äther, Toluol oder Xylol) so lange erhitzt, bis das Natrium verbraucht war. Darauf wurde filtriert und destilliert. Analysen s. Tab. 3.

Tab. 3. Analysenwerte der dargestellten Bis-trimethylsiloxy-alkene

Bis-trimethylsiloxy-alken		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
			C	H	N	S	Si
1.6-Diäthoxy-3.4-bis-trimethylsiloxy-hexen-(3)	(1a)	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si ₂ (348.6)	Ber. 55.12 Gef. 54.99	10.41 10.32			16.11 14.0
3.4-Bis-trimethylsiloxy-1.6-bis-äthylmercapto-hexen-(3)	(1b)	C ₁₆ H ₃₆ O ₂ S ₂ Si ₂ (380.6) (Gef. 371 *)	Ber. 50.45 Gef. 50.51	9.53 9.48		16.85 14.83	14.76 15.0
1.6-Bis-diäthylamino-3.4-bis-trimethylsiloxy-hexen-(3)	(1c)	C ₂₀ H ₄₆ N ₂ O ₂ Si ₂ (402.6) (Gef. 387 *)	Ber. 59.62 Gef. 59.22	11.52 11.60	6.96 6.7		13.95 13.7
4.5-Bis-trimethylsiloxy-2.3.6.7-tetrahydro-thiepin	(2a)	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ SSi ₂ (290.4) (Gef. 277 *)	Ber. 49.57 Gef. 49.74	9.05 9.28		11.04 10.39	19.33 18.6
4.5-Bis-trimethylsiloxy-1-phenyl-2.3.6.7-tetrahydro-1H-azepin	(2b)	C ₁₈ H ₃₁ NO ₂ Si ₂ (349.6)	Ber. 61.84 Gef. 61.98	8.94 9.12			16.07 15.8
4.5-Bis-trimethylsiloxy-1-methyl-2.3.6.7-tetrahydro-1H-azepin	(2c)	C ₁₃ H ₂₉ NO ₂ Si ₂ (287.6)	Ber. 54.30 Gef. 53.21	10.17 9.55	4.87 4.38		19.53 19.5

*) Kryoskop. in Benzol.

Hydrolyse von 1a und 1b (vgl. Tab. 2): 20 mMol 1a oder 1b wurden in 30 ccm Tetrahydrofuran mit 2 ccm 1*n* HCl 90 Min. zum Sieden erhitzt. Die organische Schicht wurde 2 Stdn. mit 5 g CaCO₃ gerührt, filtriert und das Filtrat destilliert. Analysen s. Tab. 4.

Hydrolyse von 2b (vgl. Tab. 2): 20 mMol 2b wurden in einer Mischung aus 2 ccm konz. Salzsäure und 8 ccm Wasser gelöst. Nach 2 stdg. Stehenlassen wurde die wäbr. Schicht mit 20 ccm Benzol überschichtet, mit 2 g KOH in 5 ccm Wasser versetzt, die benzol. Schicht abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedunstet. Analysen s. Tab. 4.

Tab. 4. Analysenwerte der dargestellten Acyloine

Acyloin *)	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse			
			C	H	N	S
1a	C ₁₀ H ₂₀ O ₄	204.3	Ber. 58.80 Gef. 59.15	9.87 9.70		
1b	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ S ₂	236.3 Gef. 249 **)	Ber. 50.79 Gef. 51.77	8.53 8.28		27.14 25.98
2b	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	205.3	Ber. 70.22 Gef. 71.00	7.37 7.55	6.82 7.16	

*) Namen siehe Tab. 2.

**) Kryoskop. in Benzol.

1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclobuten-(1) (3): 0.375 Mol *Bernsteinsäure-diamylester* wurden während 1.5 Stdn. zu 1.5 g-Atom *Natrium* und 1.55 Mol *Trimethylchlorsilan* in 300 ccm Xylol getropft. Die Reaktion verlief exotherm. Nach Umsetzung des Natriums wurde filtriert und destilliert. Sdp.₁₀ 75°, n_D^{20} 1.4353, d_4^{20} 0.8956, Ausb. 81%.

C₁₀H₂₂O₂Si₂ (230.5) Ber. C 52.12 H 9.62 Si 24.37

Gef. C 49.70 H 8.94 Si 24.5 Mol.-Gew. 211 (kryoskop. in Benzol)

2-Acetoxy-cyclobutanon-(1) (4): 17.4 mMol **3** wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid*, 5 ccm *Eisessig* und wenig *Natriumacetat* 45 Min. zum Sieden erhitzt. Darauf wurde destilliert. Sdp.₁₂₋₁₃ 82–89°, n_D^{20} 1.4411, Ausb. 69% (Lit.⁷): Sdp.₁₁ 85°, n_D^{19} 1.4408).

C₆H₈O₃ (128.1) Ber. C 56.24 H 6.29 Gef. C 55.31 H 6.89

2-Hydroxy-cyclobutanon-(1) (5): 0.1 Mol **3** wurde mit 35 ccm *Methanol* 2¹/₂ Stdn. zum Sieden erhitzt. Darauf wurde destilliert. Sdp.₁₅ 95–97°, n_D^{20} 1.4748, d_4^{20} 1.1916, Ausb. 85%.

C₄H₆O₂ (86.1) Ber. C 55.81 H 7.02 Gef. C 55.08 H 6.86

3.4-Bis-trimethylsiloxy-7.8;9.10-dibenzo-tricyclo[4.2.2.0²⁻⁵]decatrien-(3.7.9) (7): 0.1 Mol **6** in 150 ccm Xylol wurde während 1 Stde. zu 0.5 g-Atom *Natrium* in 0.5 Mol *Trimethyl-chlorsilan* gegeben. Dann wurde 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, filtriert und das Filtrat bei –10° stehengelassen. Dabei kristallisierte **7** aus. Schmp. 94–96° (aus Äthanol), Ausb. 26%.

C₂₄H₃₀O₂Si (406.7) Ber. C 70.88 H 7.44 Si 13.81 Gef. C 71.15 H 7.47 Si 13.7

[263/67]