

## C-Silylierte Hydroxyaldehyde, Hydroxyketone und Kohlenhydrate<sup>1)</sup>

Leonhard Birkofer\* und Dieter Wundram

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 20. Juli 1981

Die Grignard-Verbindung des (Trimethylsilyl)methylchlorids (**1**) liefert mit den Aldehyden, Ketonen und Zuckerderivaten **2**, **4**, **6**, **8**, **10**, **12** und **15** unter Addition an die Carbonylfunktionen die C-silylierten Hydroxyaldehyde, -ketone und Kohlenhydrate **3**, **5**, **7**, **9**, **11**, **13**, **14** und **16**. – (Trimethylsilyl)ethynylmagnesiumbromid (**17**) ergibt mit **2**, **4**, **6**, **23** und **8** die C-(trimethylsilyl)ethynylierten Hydroxyverbindungen **18**, **19**, **21**, **22**, **24** und **25**.

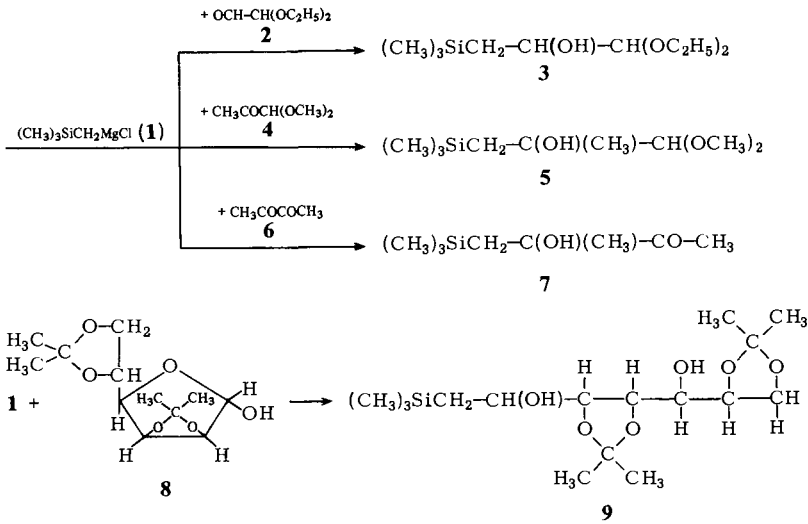
### C-Silylated Hydroxyaldehydes, Hydroxyketones, and Carbohydrates<sup>1)</sup>

The Grignard compound of (trimethylsilyl)methyl chloride (**1**) adds to the carbonyl group of the aldehydes, ketones, and sugar derivatives **2**, **4**, **6**, **8**, **10**, **12**, and **15** to yield the C-silylated hydroxyaldehydes, -ketones, and carbohydrates **3**, **5**, **7**, **9**, **11**, **13**, **14**, and **16**. – (Trimethylsilyl)ethynylmagnesium bromide (**17**) gives with **2**, **4**, **6**, **23**, and **8** the C-(trimethylsilyl)ethynylated hydroxy compounds **18**, **19**, **21**, **22**, **24**, and **25**.

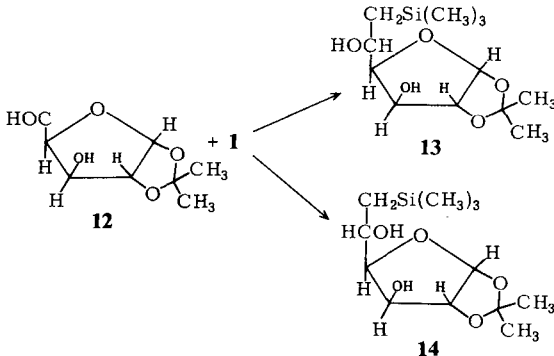
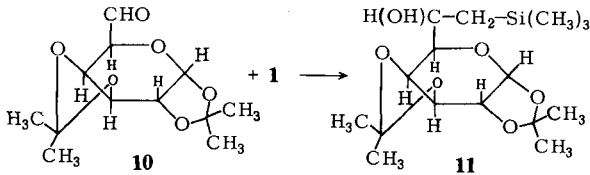
Im allgemeinen ist die C-Silylierung von Hydroxyverbindungen schwierig, da Alkohol- oder Oxogruppen in Nachbarschaft zum Silylrest Eliminierung der Silylgruppe begünstigen. So haben bereits *Whitmore*, *Somner*, *Gold* und *van Strien*<sup>2)</sup> gezeigt, daß (2-Hydroxypropyl)trimethylsilan leicht in Trimethylsilanol und Propen zerfällt. Wir wählten deshalb einen Weg, bei dem erst während der Silylierung gleichzeitig auch die OH-Funktion entsteht. Dieses Ziel kann durch Reaktion einer Silyl-Grignard-Verbindung mit Aldehyden oder Ketonen erreicht werden.

Wir setzten zunächst (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid (**1**) mit freiem Glyoxal um, wobei jedoch polymere Produkte auftraten. Da zu vermuten war, daß das primär entstandene Reaktionsprodukt aus **1** und Glyoxal aufgrund einer noch vorhandenen freien Aldehydgruppe unerwünschte Nebenprodukte lieferte, gingen wir vom Glyoxalmono(diethylacetal) (**2**) aus, das mit **1** das gewünschte 2-Hydroxy-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd-diethylacetal (**3**) ergab.

Zur Synthese eines weiteren C-silylierten Hydroxyaldehyds setzten wir, um eine Reaktion der Aldehydgruppen mit **1** zu vermeiden, das Methylglyoxalmono(dimethylacetal) (**4**) ein. Hierbei konnte 2-Hydroxy-2-methyl-3-(trimethylsilyl)propionaldehyddimethylacetal (**5**) gewonnen werden. Bei der Umsetzung von Diacetyl (**6**) mit **1** zeigte sich, daß lediglich eine Ketogruppe unter Bildung des 3-Hydroxy-3-methyl-4-(trimethylsilyl)-2-butanons (**7**) reagiert. Auch die Anwendung eines großen Überschusses von **1** führte nicht zu dem entsprechenden Diol.



Zur Einführung des (Trimethylsilyl)methyl-Restes in eine Hexose wählten wir die 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannofuranose<sup>3)</sup> (**8**). Diese reagiert mit zwei mol **1** unter Ausbildung eines neuen Asymmetriezentrums am C-1, wobei das Gemisch der beiden Isomeren von 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden-1-*C*-[(trimethylsilyl)methyl]-D-mannit (**9**) isoliert werden konnte. Die 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranose<sup>4)</sup> (**10**) liefert mit **1** die 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*C*-[(trimethylsilyl)methyl]- $\alpha$ -D-galactopyranose (**11**). Eine Trennung der beiden Isomeren von **11**, die durch Schaffung eines neuen Asymmetriezentrums am C-6 entstanden sind, gelang nicht.





siumchlorid umsetzen und ausschließlich 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-3-*C*-vinyl- $\alpha$ -D-allofuranose erhielten. Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten unseres Reaktionsproduktes mit denen, die die genannten Autoren fanden, deutet darauf, daß das Umsetzungsprodukt aus **15** und **1** 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-3-*C*-[(trimethylsilyl)methyl]- $\alpha$ -D-allofuranose<sup>8)</sup> (**16**) ist.

Als weitere Grignard-Verbindung wurde (Trimethylsilyl)ethinylmagnesiumbromid (**17**) mit Aldehyden und Ketonen umgesetzt. So entstand aus **2** und **17** 1,1-Diethoxy-4-(trimethylsilyl)-3-butin-2-ol (**18**). Durch Addition von **17** an **4** gelangten wir zu 1,1-Dimethoxy-2-methyl-4-(trimethylsilyl)-3-butin-2-ol (**19**), das zu 4,4-Dimethoxy-3-methyl-3-(trimethylsilyloxy)-1-(trimethylsilyl)-1-butin (**20**) silyliert wurde.

Bei der Umsetzung von **6** mit **17** im Verhältnis 1:1 trat erwartungsgemäß nur eine Ketogruppe in Reaktion unter Bildung von 3-Hydroxy-3-methyl-5-(trimethylsilyl)-4-pentin-2-on (**21**). Im Gegensatz zur Addition von **1** und **6**, bei der nur eine Ketogruppe reagierte, bildete **6** mit überschüssigem **17** das symmetrische Diol, das 3,4-Dimethyl-1,6-bis(trimethylsilyl)-1,5-hexadiin-3,4-diol (**22**).

Aus **17** und 2,2-Diethoxyessigsäure-ethylester (**23**) konnte 3-(Diethoxymethyl)-1,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiin-3-ol (**24**) erhalten werden.

Analog der Umsetzung von **8** mit **1** reagierte **8** auch mit **17**, wobei die beiden Isomere des 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden-1-*C*-[(trimethylsilyl)ethinyl]-*D*-mannits (**25**) entstanden.

Für die sorgfältige und tatkräftige Unterstützung bei den präparativen Arbeiten gilt unser besonderer Dank Frau *Hedi Hell*. – Die Massenspektren wurden liebenswürdigerweise von Herrn Dr. *G. Schmidberg* und die NMR- und IR-Spektren von Herrn Dr. *H. Haddad* aufgenommen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer, Typ F 521, der Firma Perkin-Elmer. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer A-60-A der Firma Varian, innerer Standard Tetramethylsilan. – Massenspektren: Varian MAT, Bremen, Modell CH 5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard Gaschromatographen, Modell 5710.

*Darstellung der Silylverbindungen 3, 5, 7, 9, 11 und 13/14:* Eine aus 2.64 g (110 mmol) Mg-Spänen und 13.42 g (110 mmol) (Trimethylsilyl)methylchlorid<sup>9)</sup> in 100 ml absol. Tetrahydrofuran erhaltene Lösung von (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid (**1**) wird auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Argon und Rühren werden innerhalb 1 h jeweils 100 mmol der zu silylierenden Verbindung **2**, **4**, **6**, **10**<sup>4)</sup> und **12**<sup>5)</sup>, gelöst in 100 ml THF, tropfenweise zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wird die Temp. auf  $0^\circ\text{C}$  gebracht und noch eine weitere h gerührt. Anschließend gibt man 4 g Eis und 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu, trennt nach kräftigem Rühren die organische Phase ab und schüttelt den wäßrigen schmierigen Rückstand zweimal mit je 50 ml Ethylacetat aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und die Verbindungen **3**, **5** und **7** i. Vak. fraktioniert (s. Tab. 1).

Bei dem Diastereomerenpaar **13/14** wird anstelle von Ethylacetat mit Chloroform extrahiert. **11** und **13/14** werden nach Abziehen der organischen Lösungsmittel in 100 ml Benzol/Methanol (95:5, v/v) aufgenommen und über Kieselgel (Säule:  $30 \times 1$  cm, Kieselgel E. Merck, 50–200 mesh) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben **11** sowie **13/14** als halb feste Produkte, die analysenrein waren, zurück.

Tab. 1. Dargestellte C-silylierte Hydroxyaldehyde, Hydroxyketone und Kohlenhydrate 3, 5, 7, 9, 11, 13/14, 18, 19, 21, 22, 24 und 25

Ausgangs- verbindungen	g	C-Silylierte Hydroxy- aldehyde, Hydroxy- ketone und Kohlenhydrate	g Ausb. (%)	Sdp. [°C]/ Torr (Schmp.) [°C]	$n_D^{25}$	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H Si
Glyoxal-mono(di- ethylacetal) (2)	13.2	3	11.5 (52)	55/0.7	1.4291	$C_{10}H_{24}O_3Si$ (220.4)	Ber. 54.04 10.98 12.74 Gef. 53.94 10.32 12.30
Methylglyoxal-mono- (dimethylacetal) (4)	11.8	5	12.6 (61)	56/0.4	1.4338	$C_9H_{22}O_3Si$ (206.4)	Ber. 52.33 10.74 13.61 Gef. 52.34 10.72 13.59
Diacetyl (6)	8.6	7	8.4 (47)	51/0.05	1.4361	$C_8H_{18}O_2Si$ (174.3)	Ber. 55.02 10.40 16.12 Gef. 55.01 10.38 16.30
2,3:5,6-Di-O-iso- propyliden- $\alpha$ -D- mannofuranose (8)	26.0	9	19.2 (55)	(83)		$C_{16}H_{32}O_6Si$ (348.4)	Ber. 55.14 9.26 8.06 Gef. 55.31 8.83 8.08
1,2:3,4-Di-O-iso- propyliden- $\alpha$ -D- galacto-hexodi- aldo-1,5-pyra- nose (10)	25.8	11	22.5 (65)			$C_{16}H_{30}O_6Si$ (346.5)	Ber. 55.46 8.73 Gef. 55.57 8.75
1,2-O-Isopropyl- iden- $\alpha$ -D-xylo- pentodialdo-1,4- furanose (12)	18.8	13/14	18.8 (68)			$C_{15}H_{24}O_5Si$ (276.2)	Ber. 52.17 8.69 10.17 Gef. 52.15 8.80 10.18
2	13.2	18	14.5 (63)		1.4453	$C_{11}H_{22}O_3Si$ (230.4)	Ber. 57.34 9.63 12.19 Gef. 57.21 9.59 12.23

Tab. 1 (Fortsetzung)

Ausgangs- verbindungen	g	C-Silylierte Hydroxy- aldehyde, Hydroxy- ketone und Kohlenhydrate	g Ausb. (%)	Sdp. [°C]/ Torr (Schmp.) [°C]	$n_D^{25}$	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H Si
4	11.8	19	13.0 (60)	45/0.1	1.4363	$C_{10}H_{20}O_3Si$ (216.4)	Ber. 55.51 9.22 12.98 Gef. 55.56 9.25 13.07
6	8.6	21	11.8 (64)	45/0.1	1.4472	$C_9H_{16}O_2Si$ (184.3)	Ber. 58.64 8.75 15.24 Gef. 58.67 8.57 15.36
6	8.6	22	19.5 (69)	88/0.1 (53)		$C_{14}H_{26}O_2Si$ (282.5)	Ber. 59.51 9.28 19.88 Gef. 59.39 9.13 19.89
2,2-Diethoxyessig- säure-ethylester (23)	17.7	24	22.2 (68)	(60)		$C_{10}H_{20}O_3Si$ (326.6)	Ber. 58.84 9.26 17.20 Gef. 58.99 9.20 17.02
8	26.0	25	22.6 (63)	(113)		$C_{17}H_{30}O_6Si$ (358.5)	Ber. 56.95 8.43 Gef. 57.17 8.20

Tab. 2. IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren der Verbindungen 3, 5, 7, 9, 11, 13/14, 18, 19, 21, 22, 24 und 25

Nr.	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) a) in KBr, b) Film	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\delta$ -Werte) c) in $\text{CCl}_4$ , d) in $\text{CDCl}_3$ , e) in $\text{D}_2\text{O}$ /Aceton	MS (70 eV) $m/e$
3	b) 3588 (OH), 2972 (CH), 1239, 1060, 850, 830 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	e) 0.02 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.72 (d, $J_{1,2} = 4.5$ Hz; 1-H), 2.74 (s; OH)	220 (0.1%, $\text{M}^+$ ), 115 (5%), 103 (10%), 75 (30%)
5	b) 2945 (CH), 2825 ( $\text{OCH}_3$ ), 1239, 1068, 855, 830 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	e) 0.02 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.9 (s; 3-H), 1.14 (s; C- $\text{CH}_3$ ), 2.05 (s; OH), 3.84 (s; $\text{OCH}_3$ ), 3.87 (s; 1-H)	206 (<0.1%, $\text{M}^+$ ), 131 (50%), 115 (32%), 85 (65%), 75 (36%), 73 (100%)
7	b) 3470 (OH), 2945 (CH), 1700 (CO), 1345 ( $\text{COCH}_3$ ), 1240, 1068, 830 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	e) 0.02 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.06 (s; $\text{CH}_2$ ), 1.34 (s; 3- $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s; $\text{CH}_3$ ), 3.6 (b; OH)	174 (0.1%, $\text{M}^+$ ), 159 (25%), 131 (65%), 115 (70%), 73 (100%)
9	a) 3465, 3420 (OH), 2975, 2945 (CH), 1365, 1358 ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1240, 1060, 850, 820 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	e) 0.09 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.03 (d, $J_{1,2} = 4.0$ Hz; Si- $\text{CH}_2$ ), 1.25, 1.50 (d, d; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ )	348 (<0.1%, $\text{M}^+$ ), 333 (6.8%), 101 (65%), 73 (100%)
11	b) 3510 (OH), 2975 (CH), 1372, 1362 ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1237, 1055, 850, 825 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	d) 0.27 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.9-1.3 (d, d; Si- $\text{CH}_2$ ), 1.56 (d, $J = 1.5$ Hz; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.69 (d, $J = 3.0$ Hz; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2.75 (s; 6-OH), 5.78 (d, $J_{1,2} = 6.0$ Hz; 1-H)	276 (<0.1%, $\text{M}^+$ ), 75 (85%), 73 (100%)
13/14	b) 3390 (breit, OH), 2942 (CH), 1372, 1362 ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1238, 1062, 845, 825 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	e) 0.24 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.17 (d, $J_{5,6} = 8.0$ Hz; Si- $\text{CH}_2$ ), 1.57 (d, $J = 10.0$ Hz; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 6.15 (d, $J_{1,2} = 4.0$ Hz; 1-H)	230 (<0.1%, $\text{M}^+$ ), 103 (100%), 75 (68%), 47 (95%)
18	b) 3570 (OH), 2965 (CH), 2175 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1060 ( $\text{CH}(\text{OEt})_2$ )	e) 0.02 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.04 (t, C- $\text{CH}_3$ ), 3.09 (s; OH), 3.45 (m; $\text{OCH}_2$ ), 3.58 (m; 2-H), 4.10 (d, $J_{1,2} = 5.0$ Hz; 1-H)	
19	a) 3450 (OH), 2955 (CH), 2825 ( $\text{OCH}_3$ ), 2165 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1240, 830 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	e) 0.14 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.30 (s; $\text{CH}_3$ ), 2.73 (s; OH), 3.44 (s; $\text{OCH}_3$ ), 4.05 (s; 1-H)	
21		d) 0.16 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.67 (s; $\text{COCH}_3$ ), 2.52 (s; $\text{CH}_3$ ), 4.34 (s; OH)	184 (9.5%, $\text{M}^+$ ), 141 (100%), 101 (33%), 73 (24%)
22		d) 0.17 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.57, 1.50 (s; $\text{CH}_3$ ), 2.70 (s; OH)	282 (<0.1%, $\text{M}^+$ ), 142 (34%), 75 (68%), 73 (100%)
24	a) 3400 (OH), 2960 (CH), 2165 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1240 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1060 ( $\text{CH}(\text{OEt})_2$ )	d) 0.13 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.18 (t; C- $\text{CH}_3$ ), 3.58 (m; $\text{OCH}_2$ )	326 (<0.1%, $\text{M}^+$ ), 103 (100%)
25	a) 3330 (OH), 2975 (CH), 2172 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1370, 1360 ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1240, 750 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	e) 0.17 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.28, 1.54 (d, d; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ )	358 (<0.1%, $\text{M}^+$ ), 343 (10%), 101 (63%), 73 (62%), 59 (100%), 43 (76%)

Zur Synthese von **9** werden 220 mmol **1** [aus 5.28 g Mg (220 mmol) und 26.84 g (220 mmol) (Trimethylsilyl)methylchlorid] in 230 ml THF mit 100 mmol **8** umgesetzt und im Verlauf von 1 h zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml 50proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand aus Aceton oder Petrolether (40–60 °C) umkristallisiert (s. Tab. 1).

*1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-3-C-[(trimethylsilyl)methyl]- $\alpha$ -D-allofuranose (16)*: Zu einer Lösung von 300 mmol **1** (aus 36.0 g (300 mmol) (Trimethylsilyl)methylchlorid<sup>9</sup>) und 7.3 g Mg) in 240 ml absol. THF fügt man unter starkem Rühren und Argonatmosphäre tropfenweise 7.7 g (30.0 mmol) 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranos-3-ulose<sup>6</sup> (**15**), gelöst in 100 ml THF, hinzu. Nach Stehenlassen über Nacht erhitzt man 30 min zu gelindem Sieden und engt das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 50 °C (Badtemp.) ein. Der verbleibende braune Sirup wird in 200 ml Ether aufgenommen, zweimal mit je 50 ml kalter gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit Wasser gewaschen. Nach Schütteln mit Aktivkohle und Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  wird erneut eingengt, wobei der zurückbleibende farblose Sirup allmählich kristallisiert. Farblose Kristalle aus Chloroform vom Schmp. 130 °C.  $[\alpha]_D^{20} = +14.3^\circ$  ( $c = 1$  in absol.  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.69$  (d,  $J = 3.7$  Hz; 1-H), 4.26 (d,  $J = 3.7$  Hz; 2-H), 4.2–3.9 (m, 5-, 6-, 6'-H), 3.77 (d,  $J = 7.2$  Hz; 4-H), 2.60 (d,  $J = 1.2$  Hz; OH), 1.58 (s;  $\text{CH}_3$ ), 1.44 (s;  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s;  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (s;  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (d,  $J = 14.8$  Hz;  $\text{H}_A$  von  $\text{CH}_A\text{H}_B\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.62 (d, d,  $J = 14.9$  und 1.2 Hz;  $\text{H}_B$  von  $\text{CH}_A\text{H}_B\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.14 (s;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 346$  (< 0.01%,  $\text{M}^+$ ), 331 (7.5%), 115 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}$  (346.5) Ber. C 55.45 H 8.72 Si 8.10 Gef. C 55.46 H 8.71 Si 8.04

*Natriumacetylid*: In Abwandlung der Vorschrift von *Pasedach, Schmidt-Thomé* und *Seefelder*<sup>10</sup> wird wie folgt gearbeitet: In einem 2-l-Kolben werden 230 g Na in 1 l Xylol auf 110 °C erhitzt, nach dem Schmelzen des Natriums wird 0.5 bis 1% Al-Stearat (bezogen auf Na) zugefügt und mit einem Ultra-Turrex (20000 Upm) eine Na-Suspension erzeugt. Nach Abschalten des Gerätes wird auf 50 °C abkühlen gelassen, die Na-Suspension in einen 6-l-Kolben übergeführt und 3 l absol. THF zugegeben. In den mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr, Innenthermometer und Rückflußkühler versehenen Kolben wird bei 45 °C Innentemp. in dem Maße Acetylen eingeleitet, daß die Temp. 50 °C nicht übersteigt. Die sich anfänglich schokoladebraun verfärbende Mischung wird mit zunehmender Bildung von  $\text{NaC}\equiv\text{CH}$  heller und ist nach etwa 3 h völlig farblos. Die Temp. sinkt allmählich ab. Nach zusätzlicher Erwärmung wird noch eine weitere h Acetylen eingeleitet und anschließend das ausgefallene Natriumacetylid abgenutscht.

*(Trimethylsilyl)acetylen*: 480 g (10.0 mol) Natriumacetylid werden innerhalb 2 h in eine Lösung von 1085 g (10.0 mol) Chlortrimethylsilan in 1 l Diethylglycoldiethylether unter Rühren portionsweise gegeben, wobei die Temp. 50 °C nicht übersteigen soll. Zur Prüfung, ob noch Natriumacetylid vorhanden ist, bringt man jeweils einen Tropfen der Reaktionsmischung auf angefeuchtetes pH-Papier. Bei Anwesenheit von noch nicht umgesetztem Natriumacetylid tritt alkalische Reaktion ein. Nach Beendigung der Reaktion werden zur Entfernung von restlichem Chlorsilan 82 g (1.0 mol) Natriumacetat zugefügt und 30 min unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Dann wird das Silylacetylen abdestilliert und anschließend über eine Füllkörperkolonne fraktioniert. Ausb. 784 g (80%), Sdp. 54 °C/760 Torr (Lit.<sup>11</sup>) 53.4 °C.

*Darstellung der Silylverbindungen 18, 19, 21, 22, 24 und 25*: 9.8 g (100 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen werden in 50 ml absol. THF gelöst und unter Argon mit soviel Ethylmagnesiumbromid in THF tropfenweise versetzt, bis die Ethanentwicklung aufhört. Nach Abkühlung der Lösung des (Trimethylsilyl)ethinylmagnesiumbromids (**17**) auf –30 °C fügt man unter Rühren 100 mmol der entsprechenden Verbindung **2**, **4** und **6**, gelöst in 100 ml absol. THF, innerhalb 1 h zu. Nach



weiterem 1stdg. Rühren gießt man auf 4 g Eis und 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dekantiert die organische Phase und extrahiert den wäßrigen schmierigen Rückstand zweimal mit je 50 ml Ethylacetat. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Während **18** nach dem Abziehen des Lösungsmittels direkt analyserein ist, werden **19** und **21** i. Vak. fraktioniert (s. Tab. 1).

Zur Synthese von **22** läßt man 100 mmol **6** mit 300 mmol **17** (aus 29.4 g (Trimethylsilyl)acetylen) bei  $0-10^\circ\text{C}$  reagieren. Anschließend wird noch 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  und darauffolgend 30 min bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt, wie bei **18** aufgearbeitet, jedoch i. Vak. fraktioniert.

Zur Gewinnung von **24** wird eine Lösung von 100 mmol 2,2-Diethoxyessigsäure-ethylester (**23**) in 100 ml THF mit 220 mmol **17** (aus 21.56 g (Trimethylsilyl)acetylen), gelöst in 200 ml THF, versetzt und anschließend 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 12 g Eis und 30 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird wie bei **18** aufgearbeitet und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert (s. Tab. 1).

**25** wird aus 100 mmol **8**, gelöst in 100 ml THF, und 220 mmol **17** (aus 21.56 g (Trimethylsilyl)acetylen) in 200 ml THF bei  $-30^\circ\text{C}$  dargestellt und wie bei **9** aufgearbeitet (s. Tab. 1).

4,4-Dimethoxy-3-methyl-3-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)-1-butin (**20**): 2.2 g (10.0 mmol) **19** werden in einer Mischung von 5 ml Hexamethyldisilazan und 5 ml Chlortrimethylsilan 4 d unter Rückfluß erhitzt. Die fraktionierende Destillation lieferte 2.60 g (90%) **20** vom Sdp.  $105^\circ\text{C}/12$  Torr.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.19$  (s,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.23 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.40 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3.52 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (s, 4-H). – MS (70 eV):  $m/e = 288$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 273 (3.5%), 257 (4.5%), 155 (18%), 75 (100%), 73 (60%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_2$  (288.5) Ber. C 54.11 H 9.78 Si 19.47 Gef. C 54.16 H 9.76 Si 19.35

- <sup>1)</sup> LXXXVI. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXXV. Mitteil.: L. Birkofer und E. Hänsel, Chem. Ber. **114**, 3154 (1981).
- <sup>2)</sup> F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold und R. E. van Strien, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1551 (1947).
- <sup>3)</sup> O. Th. Schmidt, in R. L. Whistler und M. L. Wolfrom, Methods in Carbohydrate Chemistry, Bd. II, S. 319, Academic Press, New York 1963.
- <sup>4)</sup> G. B. Howarth, D. G. Lange, W. A. Szarek und J. K. N. Jones, Can. J. Chem. **47**, 75 (1969).
- <sup>5)</sup> D. Horton und Ji-Hsiung Tsai, Carbohydr. Res. **58**, 89 (1977).
- <sup>6)</sup> W. Sowa und G. H. S. Thomas, Can. J. Chem. **44**, 836 (1966).
- <sup>7)</sup> D. C. Baker, D. K. Brown, D. Horton und R. G. Nickol, Carbohydr. Res. **32**, 299 (1974).
- <sup>8)</sup> Aus der Dissertation K. Siegert, Univ. Düsseldorf 1979.
- <sup>9)</sup> L. Birkofer und A. Ritter, Liebigs Ann. Chem. **612**, 22 (1958).
- <sup>10)</sup> BASF (Erf. H. Pasedach, G. Schmidt-Thomé und M. Seefelder), D. B. P. 1042584 (6. Nov. 1958) [C. A. **51**, 18510 (1957), **54** 20118 (1960)].
- <sup>11)</sup> H. Buchert und W. Zeil, Angew. Chem. **73**, 759 (1961).

[267/81]