

**(Trimethylsiloxy)maleinsäureanhydrid**

Günther Maier\* und Rolf Wilmes

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

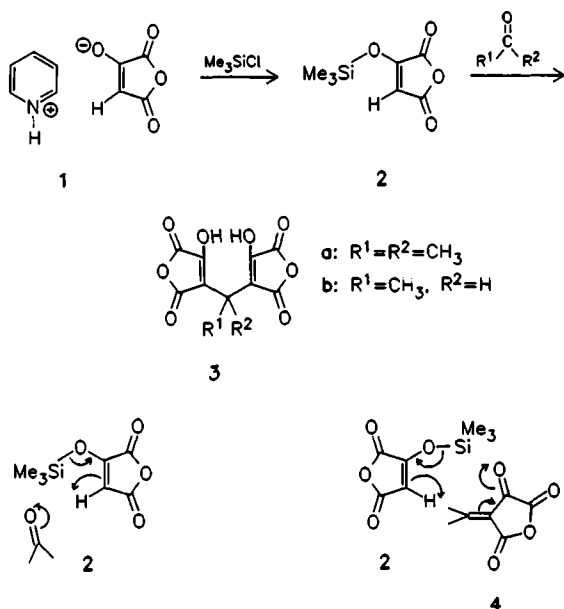
Eingegangen am 1. August 1986

**(Trimethylsiloxy)maleic Anhydride**

(Trimethylsiloxy)maleic anhydride (**2**) can easily be prepared from pyridinium salt **1** and chlorotrimethylsilane. Reaction of **2** with acetone or acetaldehyde affords the diols **3a** and **3b**.

Hydroxymaleinsäureanhydrid kann als ein Äquivalent für das nicht existenzfähige Acetylendicarbonsäureanhydrid<sup>1,2)</sup> aufgefaßt werden, ist für eine präparative Verwendung aber zu labil<sup>3)</sup>. Aus diesem Grunde haben wir das unseres Wissens noch unbekannt Trimethylsilyl-Derivat **2** dargestellt. Diese Substanz zeigt – wie hier berichtet wird – gegenüber Carbonylverbindungen ein ungewöhnliches Verhalten.

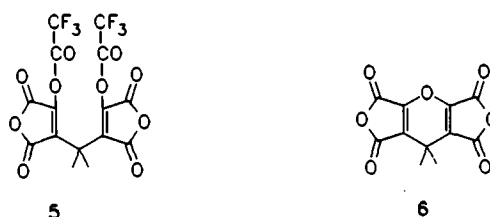
Umsetzung des Pyridiniumsalzes **1** von Hydroxymaleinsäureanhydrid<sup>4)</sup> mit Chlortrimethylsilan gibt in glatter Reaktion die silylierte Verbindung **2**. Schwaches Erwärmen (60°C) dieses „aktivierten“ Silylenolethers mit Aceton bzw. Acetaldehyd führt in einer Eintopf-Reaktion direkt zu den Kupplungsprodukten **3a** und **3b**. Benzaldehyd reagiert in gleicher Weise (das Produkt wurde aber nicht analysenrein erhalten). Mit Benzophenon tritt selbst bei 100°C keine Reaktion ein.



Es ist anzunehmen<sup>5)</sup>, daß **2** eine Art En-Reaktion mit der Carbonylkomponente eingeht. Abspaltung von Trimethylsilanol liefert das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **4**. Dieses kann mit einem weiteren Molekül **2** über eine Gruppenübertragung, anschließende Tautomerisierung und Austausch des zweiten Silylrestes durch Wasserstoff die gefundenen Produkte **3a** und **3b** geben.

Der Aceton-Abkömmling **3a** läßt sich mit Trifluoressigsäure in das entsprechende Bis(trifluoressigsäure) **5** überführen. Wasserab-

spaltung von **3a** zum Pyran-Derivat **6** gelingt mit Dicyclohexylcarbodiimid.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

**Experimenteller Teil**

*Pyridiniumsalz 1 von Hydroxymaleinsäureanhydrid*: 10.00 g (46 mmol) Diacetylweinsäureanhydrid wurden – in Abänderung der Literaturvorschrift<sup>4)</sup> – zunächst mit 6 ml Eisessig und erst dann mit 20 ml (250 mmol) absol. Pyridin versetzt. Man rührte bei Raumtemp. Sobald eine homogene Lösung vorlag (wenige Sekunden), wurde auf 0°C gekühlt. Es fiel ziemlich schnell (gleichfalls nach wenigen Sekunden) ein farblos feststoff aus, und die ganze Masse erstarrte. Nach 2stdg. Stehenlassen bei 0°C wurde das Produkt scharf abgesaugt, zweimal mit absol. Ethanol und absol. Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 5.83 g (65.2%) hellgrüne Kristalle, Schmp. 112°C (Zers.).

*(Trimethylsiloxy)maleinsäureanhydrid (2)*: Zu 7.80 g (40 mmol) in 100 ml absol. Benzol suspendiertem Pyridiniumsalz **1** gab man 15.00 g (140 mmol) Chlortrimethylsilan, rührte 1 d bei Raumtemp., versetzte mit 200 ml absol. Petrolether, ließ das Pyridiniumchlorid absitzen, verdampfte das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand. 5.75 g (76.5%) farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 68°C/0.12 Torr. – IR (Film): 1850/1780  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1650 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.67 (s, 1H, =CH), 0.47 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.0 (C=O), 162.7 (C=O), 157.8 (C=C–O), 103.7 (C=C–O), –0.3 (SiCH<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Si (186.2) Ber. C 45.14 H 5.41 Gef. C 44.42 H 4.77

*1,5-Dihydroxy-3,3-dimethyl-1,4-pentadien-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid (3a)*: 650 mg (3.5 mol) **2** erwärmte man zusammen mit 2 ml (27 mmol) Aceton 2 h auf 60°C. Nach Abziehen des überschüssigen Acetons i. Vak. blieb analysenreines Produkt **3a** als gelber Feststoff zurück. 464 mg (99%), Schmp. 148°C (Zers.). – IR (KI): 3360  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1850/1770/1750 (C=O), 1690 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 9.30 (br. s, 2H, OH), 1.73 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 165.2 (C=O), 163.1 (C=O), 153.1 (C=C–O), 117.3 (C=C–O), 35.3 (quart. C), 25.4 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (268.2) Ber. C 49.26 H 3.01 Gef. C 49.25 H 3.51

*1,5-Dihydroxy-3-methyl-1,4-pentadien-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid (3b)*: Analog zu oben wurden 318 mg (1.71 mmol) **2** in 2 ml absol. CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit 0.5 ml (9.0 mmol) Acetaldehyd in einem verschlossenen, druckfesten Kölbchen 2 h auf

60°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Acetaldehyds verblieb ein gelbes Öl, welches nach Rühren in 2 ml absol. Benzol farblose Kristalle von **3b** gab. Ausb. 85 mg (39%). Schmp. 160°C (Zers.). — IR (KI): 3360  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1850/1765 (C=O), 1690/1660 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.80$  (br. s, 2H, OH), 3.90 (q, 1H, CH), 1.67 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 165.8$  (C=O), 163.1 (C=O), 154.8 (C=C—O), 114.0 (C=C—O), 24.7 (tert. C), 15.5 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$  (254.2) Ber. C 47.25 H 2.38 Gef. C 46.90 H 2.36

*1,5-Bis(trifluoracetoxy)-3,3-dimethyl-1,4-pentadien-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid* (**5**): Zu 120 mg (0.45 mmol) **3a** in 2 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab man 0.8 ml (5.7 mmol) Trifluoacetanhydrid. Im Verlaufe von 4 d schieden sich aus der orangegelben Lösung farblose, klare Nadeln ab. Diese wurden abgetrennt. Nachfällung mit 4 ml Petrolether (50–70°C) gab eine zweite Fraktion von **5**. Die Gesamtmenge betrug 100 mg (50%). Farblose Kristalle, Schmp. 137°C (Zers.). — IR (KI): 1855/1835/1815/1770  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1685 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.90$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 161.9$  (C=O), 158.4 (C=O), 145.5 (C=C—O), 136.5 (C=C—O), 114.9 (q,  $J_{\text{CF}} = 284$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 37.8 (quart. C), 24.7 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_{10}$  (460.2) Ber. C 39.15 H 1.31 Gef. C 39.43 H 1.07

*4,4-Dimethyl-4H-pyran-2,3,5,6-tetracarbonsäure-2,3:5,6-dianhydrid* (**6**): 126 mg (0.47 mmol) **3a** wurden in 5 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 310 mg (1.50 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid **1 d** bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sublimierte aus dem dunkelbraunen Rückstand zunächst das Dicyclohexylcarbodiimid (2 h bei 60°C/0.03 Torr) und anschließend (3 h bei 100°C/0.03 Torr) ein Gemisch von Dicyclohexylharnstoff und **6**. Dieses

Sublimat wurde mit 0.5 ml absol.  $\text{CH}_3\text{CN}$  versetzt. Dabei blieb der Harnstoff ungelöst zurück. Nach Abziehen des  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Trocknung i. Hochvak. konnten 41 mg (35%) **6** in Form farbloser Kristalle, Schmp. 188°C (Zers.), erhalten werden. — IR (KI): 1860/1795/1775  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1695/1645 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.73$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 160.8$  (C=O), 157.6 (C=O), 151.4 (C=C—O), 126.3 (C=C—O), 33.4 (quart. C), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_7$  (250.2) Ber. C 52.81 H 2.42 Gef. C 52.63 H 2.52

#### CAS-Registry-Nummern

1: 52060-80-7 / 2: 104599-62-4 / **3a**: 104599-63-5 / **3b**: 104599-64-6 / **5**: 104599-65-7 / **6**: 104619-19-4 / Aceton: 67-64-1 / Acetaldehyd: 75-07-0 / Pyridin: 110-86-1 / Diacetylweinsäureanhydrid: 6283-74-5

- <sup>1)</sup> G. Maier, W. A. Jung, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3875; *Chem. Ber.* **115** (1982) 804.
- <sup>2)</sup> I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* **111** (1978) 523; G. Weber, K. Menke, H. Hopf, *Angew. Chem.* **91** (1979) 517; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 483; W. Suckrow, F. Lübke, *Angew. Chem.* **91** (1979) 157; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19** (1979) 149.
- <sup>3)</sup> A. Wohl, W. Freund, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 2300; A. Rothaas, *Liebigs Ann. Chem.* **501** (1933) 295.
- <sup>4)</sup> A. Wohl, C. Oesterlin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34** (1901) 1139; J. C. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3315.
- <sup>5)</sup> E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981; W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin 1983.

[173/86]