

DIE UMSETZUNG VON SÄUREDÉRIVATEN UND HALOGENSILANEN MIT ALKALIMETALLEN XIII*. DIE UMSETZUNG VON 1,2-DIKETONEN MIT NARIUM UND TRIMETHYLCHLORSILAN

K. RÜHLMANN, B. FICHTE, T. KIRIAKIDIS, C. MICHAEL UND G. MICHAEL

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (D.D.R.)

E. GRÜNDEMANN

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 21. Juni 1971)

SUMMARY

The reaction of 4,5-octanedione with sodium and trimethylchlorosilane (TMCIS) leads to the formation of a mixture of many substances.

The mechanism of this reaction is similar to the mechanism of the reaction of monoketones with sodium and TMCIS. When the carbonyl groups are attacked by sodium, there are formed at first ketyls which are then stabilized by disproportionation and silylation. In addition, eliminations of >SiO^- and allene/1,3-diene rearrangements were observed during the reactions with diketones. Similar results could be found for the reaction of 4,5-octanedione with sodium, followed by silylation of the reaction mixture. The present study clearly shows that 1,2-diketones cannot be intermediates in the reaction of organic esters both with sodium (Bouveault-Blanc condensation) and with sodium and TMCIS.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von 4,5-Octandion mit Natrium und Trimethylchlorsilan (TMCIS) führt zu einem Gemisch zahlreicher Substanzen. Mechanistisch entspricht der Verlauf der Reaktion weitgehend dem der Umsetzung von Monoketonen mit Natrium und TMCIS. Beim Angriff des Natriums auf die Carbonylgruppen entstehen zunächst Ketyle, die sich unter Disproportionierung und Silylierung stabilisieren. Zusätzlich werden bei den Diketonen Eliminierungen von >SiO^- und Allen/1,3-Dien-Umlagerungen beobachtet. Qualitativ gleichartige Ergebnisse werden bei der Umsetzung des 4,5-Octandion mit Natrium und nachfolgender Silylierung des Reaktionsgemisches erhalten.

Die vorliegenden Untersuchungen sprechen eindeutig dagegen, dass 1,2-Diketone Zwischenprodukte der Umsetzungen von Carbonsäureestern mit Natrium (Bouveault-Blanc-Kondensation) oder mit Natrium and TMCIS sind.

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

In nahezu allen mechanistischen Interpretationen der Acyloin-Synthese nach Bouveault und Blanc wird postuliert, dass die Reaktion über 1,2-Diketone verläuft². Der experimentelle Befund von Jegorowa³, dass Dipivaloyl mit Natrium in inerten Lösungsmitteln quantitativ zu Pivaloin hydriert wird und die schon lange bekannte Reduzierbarkeit der Benzile zu Benzoinen⁴ scheinen diese Annahme zu bestätigen.

Die von uns untersuchte Umsetzung der Carbonsäureester mit Natrium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan (TMCIS), die mit nahezu quantitativen Ausbeuten symmetrische Bissiloxyalkene ergibt⁵, sollte der Bouveault-Blanc-Kondensation mechanistisch eng verwandt sein, d.h. auch hierbei sollten entsprechend den bisherigen Annahmen symmetrische 1,2-Diketone als Zwischenprodukte auftreten.

Wir hatten jedoch Zweifel an der Richtigkeit dieser Hypothese, da wir in früheren Arbeiten gefunden hatten, dass sich Monoketone mit Natrium nur dann in eindeutiger Weise zu Pinakolaten reduzieren lassen, wenn die der CO-Gruppe benachbarten C-Atome keinen Wasserstoff tragen. Alle anderen Ketone reagieren mit Natrium unter Bildung von Gemischen aus Alkanolaten, Alkenolaten und Pinakolaten⁶. Tatsächlich betrafen die zur Beweisführung für den Mechanismus der Bouveault-Blanc-Kondensation herangezogenen Beispiele stets 1,2-Diketone, in denen die den Carbonylgruppen benachbarten C-Atome keinen Wasserstoff trugen. Wir vermuteten nun, dass tatsächlich nur diese 1,2-Diketone in eindeutiger Weise mit Natrium in Acyloine überführbar sind.

Aus diesem Grunde haben wir das Problem der Umsetzung von 1,2-Diketonen mit Natrium und TMCIS aufgegriffen. Als Studienobjekt wurde 4,5-Octandion ausgewählt.

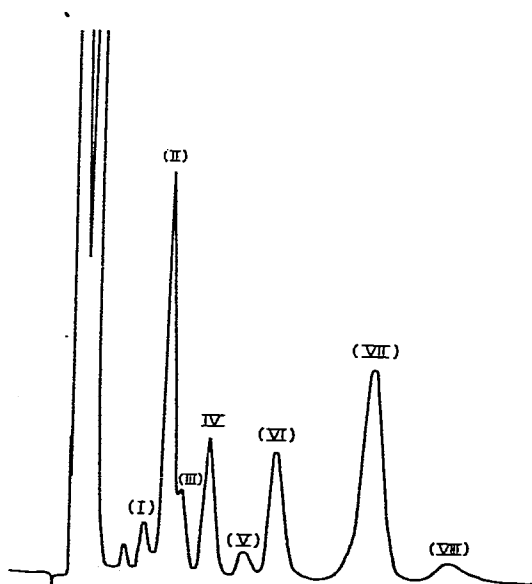


Fig. 1. Gas-chromatogramm des Reaktionsproduktes der Umsetzung von 4,5-Octandion mit stöchiometrischen Mengen Natrium und TMCIS (4 μ l, 140°, 2.5 l H₂/h, E=1/8, 5 ft \times 0.25", 10% SE-52).

UMSETZUNG VON 4,5-OCTANDION MIT NARIUM UND TMCIS

Während die bekannte Umsetzung von n-Buttersäure-äthylester mit Natrium in Gegenwart von TMCIS 92% 4,5-Bis(trimethylsiloxy)-4-octen (VII) ergibt⁷, entsteht bei der analog durchgeführten Reaktion mit 4,5-Octandion ein Gemisch zahlreicher Substanzen. Um Aussagen über den Reaktionsablauf machen zu können, wurde das Gemisch andestilliert und die Fraktion bis 125° (17.5 mm), die ca. 60% des Gesamtreaktionsproduktes ausmacht und alle C₈-Körper enthält, gaschromatographisch untersucht (vgl. Fig. 1). Die höher siedenden Verbindungen sind Dimerisierungs- oder Kondensationsprodukte mit mehr als acht C-Atomen in der Hauptkette. Sie wurden in den Rahmen dieser Studie nicht mit einbezogen. Die den Peaks I-VIII in Fig. 1 entsprechenden Hauptprodukte der Fraktion bis 125° (17.5 mm) sollten durch gaschromatographischen Vergleich mit auf eindeutigem Wege synthetisierten Substanzen identifiziert werden. Anhaltspunkte für die Auswahl der Vergleichssubstanzen lieferten die Ergebnisse der Umsetzung von Ketonen mit Natrium und TMCIS⁶.

Strukturaufklärung für die Substanzen I-VIII aus der Umsetzung von 1,2-Diketonen mit Natrium und TMCIS

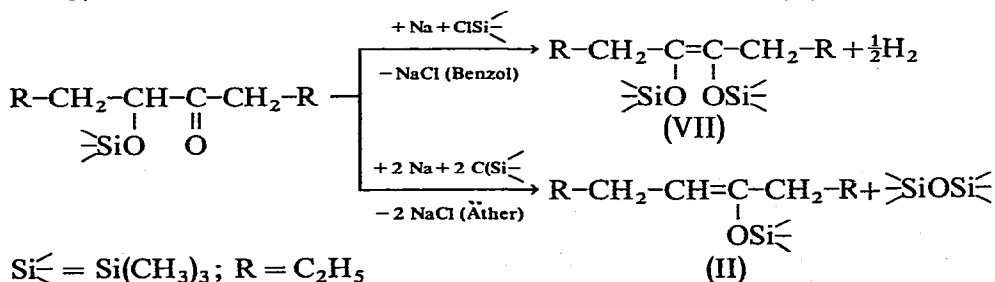
1. *Umsetzung von n-Buttersäure-äthylester mit Natrium und TMCIS.* Das bei der Umsetzung von n-Buttersäure-äthylester mit Natrium und TMCIS zugängliche 4,5-Bis(trimethylsiloxy)-4-octen⁷ erwies sich als identisch mit Substanz (VII).

2. *Silylierung von 4-Octanol und 4,5-Octandiol.* Die Umsetzung von 4-Octanol mit TMCIS und Triäthylamin lieferte das mit Substanz (I) identische 4-(Trimethylsiloxy)octan.

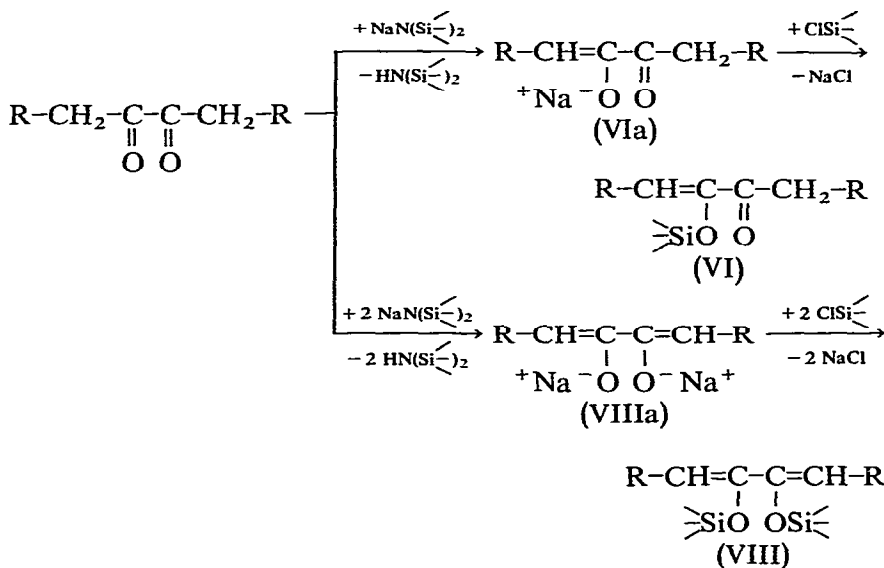
Die analog durchgeführte Silylierung von 4,5-Octandiol ergab das 4,5-Bis(trimethylsiloxy)octan, das jedoch zunächst im Reaktionsprodukt der Umsetzung von 4,5-Octandion mit Natrium und TMCIS gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden konnte, da die Retentionszeiten von 4,5-Bis(trimethylsiloxy)octan und Substanz (VII) übereinstimmten (vgl. 7).

3. *Silylierung von 5-Hydroxy-4-octanon.* Die Reaktion des 5-Hydroxy-4-octanon mit TMCIS und Triäthylamin führte zu dem mit Substanz (V) identischen 5-(Trimethylsiloxy)-4-octanon.

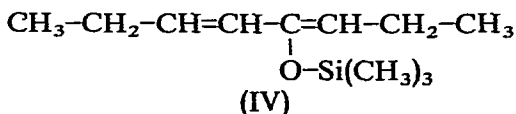
4. *Reaktion von 5-(Trimethylsiloxy)-4-octanon mit Natrium und TMCIS.* Während die Umsetzung von 5-(Trimethylsiloxy)-4-octanon mit Natrium und TMCIS in aromatischen Kohlenwasserstoffen hauptsächlich zu dem Bissiloxyocten (VII) führt, läuft in Äther eine reduktive Eliminierung ab, bei der als Hauptprodukt 4-(Trimethylsiloxy)-4-octen entsteht, das sich als identisch mit Substanz (II) erwies.



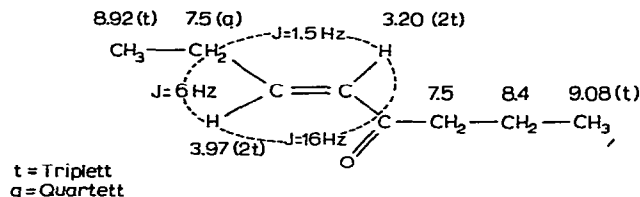
5. *Reaktion von 4,5-Octandion mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und TMClS*⁸. In Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionspartner zueinander bildet sich bei der Umsetzung von 4,5-Octandion mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid bevorzugt das Mono- (VIa) oder das Dienolat (VIIIa). Durch nachfolgende Silylierung mit TMClS lassen sich die Enolate (VIa) und (VIIIa) in ihre Silylierungsprodukte überführen, die sich als identisch mit den Substanzen (VI) und (VIII) erwiesen.



6. *Strukturaufklärung für Substanz (IV)*. Substanz (IV) konnte nicht durch Vergleich mit auf eindeutigen Wege synthetisch zugänglichen Substanzen identifiziert werden. Es gelang jedoch, (IV) aus dem Reaktionsgemisch destillativ mit Hilfe einer Drehband-Kolonnen in genügender Reinheit abzutrennen. Eine NMR- und UV-spektroskopische Untersuchung führte zu den folgenden Ergebnissen: Das nicht ganz reine Destillat [Gehalt an (IV) etwa 93%] zeigt im NMR-Spektrum ein O-Si-CH₃-Signal bei τ 9.82, bei τ 9.05 und 8.98 zwei sich überlagernde Triplets für endständige Methylgruppen, bei τ 7.95 ein Multiplett für Methylenprotonen, bei τ 5.46 ein Triplett für ein olefinisches Proton und bei τ 4.30 und 4.00 die Signale für zwei weitere olefinische Protonen als Multiplett (u.U. AB-Teil eines ABX₂-Systems). Im UV absorbiert (IV) bei 239.2 μm , was auf eine konjugierte Doppelbindung schließen lässt. Danach ergibt sich für IV die folgende Struktur:



Die Hydrolyse von (IV) führt in Übereinstimmung mit unserer Strukturannahme zu einem α,β -ungesättigten Keton, dessen NMR-Spektrum die Struktur eines *trans*-3-Octen-5-on nahelegt. Die Zuordnung der Signale ist in der folgenden Formel angegeben.



7. *Nachweis des 4,5-Bis(trimethylsiloxy)octan (IX)*. Das nach unseren mechanistischen Vorstellungen zu erwartende 4,5-Bis(trimethylsiloxy)octan (IX) konnte gaschromatographisch nicht direkt nachgewiesen werden (vgl. 2). Mit Hilfe einer Drehband-Kolonnen wurde deshalb die (VII) enthaltende Fraktion abgetrennt und mit wässrigem Methanol hydrolysiert. Das Hydrolyseprodukt bestand zu 93% aus Butyrolin und zu 7% aus dem 4,5-Octandiol.

Damit konnte die Struktur der bis 125° (17.5 mm) siedenden Hauptprodukte der Umsetzung von 4,5-Octandion mit Natrium und TMCIS mit Ausnahme von

TABELLE I

Die HAUPTPRODUKTE DER FRAKTION BIS 125° (17.5 MM) AUS DER UMSETZUNG VON 4,5-OCTANDION MIT NATRIUM UND TMCIS

Substanz	Formel	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	Anteil am Gesamtreak- tionsprodukt (%)
(I)	$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{OSi}\leftarrow}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$	79-80/19	1.4132	4
(II)	$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{OSi}\leftarrow}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	88-90/17	1.4247	12
(IV)	$\text{R}-\underset{\text{OSi}\leftarrow}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$	83-84/15	1.4548	4
(V)	$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{SiO}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	105.5-107/18	1.4218	3
(VI)	$\text{R}-\underset{\text{SiO}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	95/11	1.4422	11
(VII)	$\text{R}-\underset{\text{SiO}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OSi}\leftarrow}{\text{C}}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}$	115.5-118/15	1.4321	22
(VIII)	$\text{R}-\underset{\text{SiO}}{\text{CH}}=\underset{\text{OSi}\leftarrow}{\text{C}}-\text{C}=\text{CH}-\text{R}$	120-122/14	1.4512	2
(IX)	$\text{R}-\underset{\text{SiO}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OSi}\leftarrow}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	112-113/16	1.4227	2

Substanz (III), deren Peak stets nur als Schulter des Peaks von Substanz (II) erscheint, aufgeklärt werden. Struktur und physikalische Daten der Substanzen (I), (II), (IV)–(IX) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

An dieser Stelle soll betont werden, dass bei allen ungesättigten Substanzen mit dem Auftreten von *cis/trans*-Isomeren gerechnet werden muss. Gaschromatographische Studien mit einigen Bis(trimethylsiloxy)alkenen zeigten jedoch, dass unter den in der vorliegenden Arbeit angewendeten Bedingungen die *cis/trans*-Isomeren von (VII) gaschromatographisch nicht getrennt werden. Ähnlich sollte es sich bei den anderen ungesättigten Substanzen verhalten. Lediglich bei den Peaks II und III könnte sich eine Trennung von *cis/trans*-Isomeren andeuten.

MECHANISMUS DER UMSETZUNGEN

Erste Anhaltspunkte für den Mechanismus der beschriebenen Reaktion lieferten Umsetzungen des 4,5-Octandion mit einem Überschuss an Natrium und TMCIS. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung wurde wie das Reaktionsgemisch der Umsetzung des 4,5-Octandions mit stöchiometrischen Mengen Natrium und TMCIS aufgearbeitet; d.h. die Fraktion, die bis 125° bei 17.5 mm übergang, wurde abgetrennt und gaschromatographisch untersucht.

Im Gaschromatogramm konnte man deutlich eine Abnahme der Substanzen (V) und (VI) zugunsten der Substanzen (I), (II) und (IV) feststellen. Es lag daher nahe, anzunehmen, dass (V) und (VI), bzw. die den Silylierungsprodukten (V) und (VI) zu-

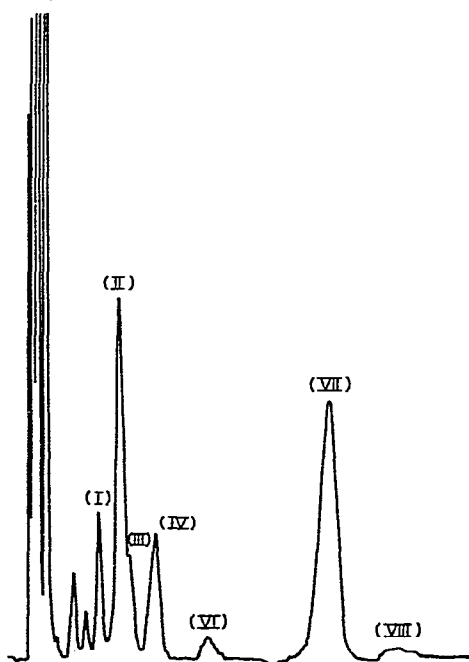


Fig. 2. Gas-chromatogramm des Reaktionsproduktes der Umsetzung von 4,5-Octandion mit einem Überschuss an Natrium und TMCIS (3 μ l, 140°, 2.5 l H₂/h, E = 1/16, 1.5 \times 4 mm, 10% Ak/2500, 45/60 Chromosorb WA WDMCS).

grundlegenden Anionen (Va) und (VIa) Zwischenprodukte der untersuchten Reaktion sind. Tatsächlich entstehen bei der Umsetzung von (V) und (VI) mit Natrium und TMCIS nahezu alle im Reaktionsprodukt des Diketons nachweisbaren Verbindungen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen zusammengefasst.

TABELLE 2

ERGEBNISSE DER UMSETZUNGEN VON 4,5-OCTANDION, (V) UND (VI) MIT NARIUM UND TMCIS

Eingesetztes Keton	Anteil der Substanzen (I)–(IX) an der Fraktion bis 125° (17.5 mm) (%)						
	(I)	(II)[+(III)]	(IV)	(V)	(VI)	(VII)[+(IX)]	(VIII)
R-CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ - $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ -CH ₂ -R ^a	5.5	17.8	6.7	5.1	18.9	42	3.3
R-CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ - $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ -CH ₂ -R ^b	9.2	32.1	10.6		3.0	43	2.0
(V)		59				41	
(VI)	16.5	32.6	21.7		1.5	17	10.0

^a Mit stöchiometrischen Mengen Natrium und TMCIS. ^b Mit einem Überschuss an Natrium und TMCIS.

Die aufgrund unserer Ergebnisse möglichen Reaktionsschritte sind im Schema 1 zusammengestellt. Nichtberücksichtigt wurden in diesem Schema die Radikalkombinationen und Kondensationen, die zu den im nicht untersuchten Destillationsrückstand enthaltenen höheren Oligomeren führen.

Die Umsetzung des Cyclohexanons mit Natrium und TMCIS lieferte drei Reaktionsprodukte: (Trimethylsiloxy)cyclohexan, (Trimethylsiloxy)-1-cyclohexen und das entsprechende bissilylierte Pinakol⁶. Die Entstehung dieser drei Verbindungen liess sich bequem mit einem Radikalmechanismus erklären^{6,9}. Im ersten Reaktionsschritt bilden sich Ketylen, die durch Disproportionierung oder Dimerisierung stabilisiert werden.

Die Umsetzung der Diketone mit Natrium und TMCIS verläuft offenbar nach einem ähnlichen Mechanismus. Tatsächlich sind (V) und (VI) die Silylierungsprodukte der Anionen (Va) und (VIa), die durch Disproportionierung (D₁) des aus dem 4,5-Octandion zunächst zu erwartenden Ketyls entstehen. Bei einem Überschuss an Natrium geht die Reaktion unter Angriff an der zweiten Carbonylgruppe weiter. Hauptfolgemechanismus ist wiederum die Disproportionierung (D₂ und D₃) der primär entstehenden Ketylen. Daneben treten jedoch auch zwei neuartige Reaktionen auf. Einmal die Eliminierung von Si-O^- (E₁ und E₂), das durch im Überschuss vorhandenes TMCIS sofort in Hexamethyldisiloxan übergeführt wird, zum anderen die Umlagerung (U), mit der Allylverschiebung eines H-Atoms.

Die Eliminierung nucleofuger Gruppen bei der Einwirkung von Natrium und TMCIS auf (V) und (VI) ähnliche Verbindungen war uns aus früheren Studien schon bekannt¹⁰. So ergab die Umsetzung von α -Chlor(trimethylsiloxy)cyclohexan mit Natrium und TMCIS ausschliesslich Cyclohexen und Hexamethyldisiloxan¹¹. Bei der analog durchgeführten Reaktion mit α -Chlorcyclohexanon entstand neben an-

Umsetzung von Carbonsäureestern mit Natrium und TMCIS nicht gerechtfertigt ist.

Da wir bei der Umsetzung von 4,5-Octandion mit Natrium und nachfolgender Silylierung des Reaktionsgemisches qualitativ gleichwertige Ergebnisse erhielten, ist auch bei der normalen Bouveault-Blanc-Kondensation ein Auftreten von Diketonen als Zwischenprodukten unwahrscheinlich.

EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen mit Natrium und TMCIS wurden in einer Atmosphäre von trockenem Argon durchgeführt. Das verwendete Natrium wurde unter Toluol zu Sand zerschlagen, die benutzten Lösungsmittel waren über Natrium getrocknet.

Die NMR-Untersuchungen wurden mit einem A-60 A der Fa. Varian unter Verwendung von Tetramethylsilan als inneren Standard durchgeführt.

*Darstellung von 4,5-Octandion*¹³

Eine Mischung von 288 g (1 Mol) 4,5-Bis(trimethylsiloxy)-4-octen, 320 g (1.6 Mol) Kupfer(II)acetat-Monohydrat, 75 ml Methanol und 900 ml 50%iger Essigsäure wurde in einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Rührer und Thermometer unter Rühren erhitzt. Bei 75° schlug die Farbe der Mischung von grün nach rot um. Nach 8 stdg. Rühren wurde die Reaktion beendet und das Produkt entsprechend der Vorschrift¹³ aufgearbeitet. Ausbeute: 85 g (60%) Sdp. 68–70°/16 mm; n_D^{20} 1.4183.

Umsetzung von 4,5-Octandion mit Natrium und TMCIS im Molverhältnis 1/2/2

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 23 g (1 g-Atom) Natriumsand und 108 g (1 Mol) TMCIS in 350 ml Äther vorgelegt und 71 g (0.5 Mol) 4,5-Octandion unter Erhitzen zugegeben. Anschliessend wurde noch 2.5 Std. zum Sieden erhitzt, filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Die Fraktion bis 125°/17.5 mm (64 g) wurde für die weiteren Untersuchungen aufgefangen.

Umsetzung von 4,5-Octandion mit Natrium und TMCIS im Molverhältnis 1/4/4

In analoger Weise wurden 14 g (0.1 Mol) 4,5-Octandion mit 9 g (0.4 g-Atom) Natrium und 43 g (0.4 Mol) TMCIS umgesetzt.

Darstellung von 4-(Trimethylsiloxy)octan

25 g (0.2 Mol) durch Grignardierung von Butyraldehyd mit Butylmagnesium-Bromid hergestelltes 4-Octanol wurden in Gegenwart von 20 g (0.2 Mol) Triäthylamin mit 21 g (0.2 Mol) TMCIS silyliert. Ausbeute: 22 g (55%); Sdp. 79–80°/19 mm; n_D^{20} 1.4132; d_4^{20} 0.7980. (Gef.: C, 65.39; H, 12.61; Si, 13.96. $C_{11}H_{26}OSi$ ber.: C, 65.27; H, 12.95; Si, 13.88%.)

Darstellung von 4,5-Bis(trimethylsiloxy)octan

7 g (0.05 Mol) 4,5-Octandiol wurden mit 5 g (0.05 Mol) Triäthylamin und 5.5 g (0.05 Mol) TMCIS in 250 ml Äther bei 36° silyliert. Nach Filtration wurde das Filtrat fraktioniert destilliert. Ausbeute: 4 g (28%); Sdp. 112–113°/16 mm; n_D^{20} 1.4227; d_4^{20} 0.8441. (Gef.: C, 58.09; H, 11.41; Si, 17.95. $C_{14}H_{34}O_2Si_2$ ber.: C, 57.87; H, 11.79; Si, 19.33%.)

Darstellung von 5-(Trimethylsiloxy)-4-octanon

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter wurden zu einer Lösung von 29 g (0.2 Mol) Butyroin und 20 g (0.2 Mol) Triäthylamin in 80 ml Äther 22 g (0.2 Mol) TMCIS so zugetropft, dass der Äther im Sieden blieb. Danach wurde noch 3 Std. bei Siedetemperatur gerührt, das Gemisch filtriert und das Filtrat destilliert. Ausbeute: 30.5 g (68%) Sdp. 105.5–107°/18 mm; n_D^{20} 1.4218.

Darstellung von 4-(Trimethylsiloxy)-4-octen

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 4 g (0.18 g-Atom) Natrium und 20 g (0.18 Mol) TMCIS in 60 ml Äther zum Sieden erhitzt. Dann wurden 20 g (0.09 Mol) 5-(Trimethylsiloxy)-4-octanon so zugetropft, dass das Gemisch im Sieden blieb. Nach vollständiger Umsetzung des Natriums wurde filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Ausbeute: 10.3 g (62%); Sdp. 88–90°/17 mm; n_D^{20} 1.4247. (Gef.: C, 64.71; H, 11.30; Si, 11.63. C₁₁H₂₄OSi ber.: C, 65.93; H, 12.07; Si, 14.02%.)

Darstellung von 5-(Trimethylsiloxy)-5-octen-4-on

24 g (0.17 Mol) 4,5-Octandion in 250 ml Äther wurden in einem 500 ml Kolben auf –60 bis –65° gekühlt und innerhalb 30 Min mit 32 g (0.17 Mol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 70 ml Äther versetzt. Nach 2 stdg. Stehen wurden 18 g (0.17 Mol) TMCIS zugegeben. Darauf wurde 3 Std. unter Rühren zum Sieden erhitzt, das Gemisch filtriert und das Filtrat mit einer Drehband-Kolonnen fraktioniert destilliert. Ausbeute: 12 g (33.6%); Sdp. 95°/11 mm; n_D^{20} 1.4422; d_4^{20} 0.8900. (Gef.: C, 61.88; H, 10.64; Si, 12.84. C₁₁H₂₂O₂Si ber.: C, 61.63; H, 10.35; Si, 13.12%.) IR: 1630 (C=C), 1680 cm⁻¹ (C=O).

Darstellung von 4,5-Bis(trimethylsiloxy)-3,5-octadien

In der gleichen Weise wurden 13 g (0.09 Mol) 4,5-Octandion in 40 ml Äther mit 38.5 g (0.2 Mol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 40 ml Äther versetzt. Nach 2 stdg. Rühren wurden 21 g (0.2 Mol) TMCIS zugegeben und darauf das Gemisch noch 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausbeute: 2.6 g (10%); Sdp. 120–122°/14 mm; n_D^{20} 1.4512; d_4^{20} 0.8826. (Gef.: C, 57.40; H, 10.24. C₁₄H₃₀O₂Si₂ ber.: C, 58.68; H, 10.55%.)

Darstellung von 4-(Trimethylsiloxy)-3,5-octadien

142 g (1 Mol) 4,5-Octandion wurden mit 69 g (3 g-Atom) Natrium und 324 g (3 Mol) TMCIS umgesetzt. Nach Abtrennung des ausgefallenen Natriumchlorids wurden die niedrigsiedenden Bestandteile abdestilliert und der Rückstand mit einer Drehband-Kolonnen fraktioniert destilliert. Bei einem Siedepunkt von 83–84°/15 mm konnten 2 g 4-(Trimethylsiloxy)-3,5-octadien von ausreichender Reinheit abgenommen werden. n_D^{20} 1.4548; d_4^{20} 0.8310. (Gef.: C, 65.64; H, 11.65; Si, 13.44. C₁₁H₂₂OSi ber.: C, 66.60; H, 11.18; Si, 14.16%.)

Hydrolyse des 4-(Trimethylsiloxy)-3,5-octadien. 0.5 g 4-(Trimethylsiloxy)-3,5-octadien wurden mit 2 ml wässr. Methanol versetzt und 12 Std. stehen gelassen. Darauf wurde Methanol und Wasser abdestilliert und das Hydrolysat NMR-spektroskopisch untersucht.

Umsetzung von 5-(Trimethylsiloxy)-4-octanon mit Natrium und TMCIS

10.8 g (0.05 Mol) 5-(Trimethylsiloxy)-4-octanon wurden mit 5 g (0.2 g-Atom) Natrium und 20 g (0.2 Mol) TMCIS in 200 ml Äther zur Reaktion gebracht. Nach Abtrennung des ausgefallenen Natriumchlorids wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch quantitativ ausgewertet.

Umsetzung von 5-(Trimethylsiloxy)-5-octen-4-on mit Natrium und TMCIS

Das Produkt aus 10.7 g (0.05 Mol) 5-(Trimethylsiloxy)-5-octen-4-on, 5 g (0.2 g-Atom) Natrium und 20 g (0.2 Mol) TMCIS in 200 ml Äther wurde wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet.

LITERATUR

- 1 K. RÜHLMANN, H. SEEFLUTH, T. KIRIAKIDIS, G. MICHAEL, H. JANCKE UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 327.
- 2 S. M. McELVAIN, *Org. Reactions*, 4 (1949) 256. K. T. FINLEY, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 573; M. S. KHARASCH, E. STERNFELD UND F. R. MAYO, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 362; E. VAN HEYNINGEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4016.
- 3 W. I. JEGOROWA, *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 60 (1928) 1199; *Chem. Abstr.*, 23 (1929) 2935.
- 4 vgl. N. L. BAULD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4788.
- 5 K. RÜHLMANN, *Synthesis*, (1971) 236.
- 6 K. RÜHLMANN, A. SITZKI UND C. MICHAEL, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 285.
- 7 U. SCHRÄPLER UND K. RÜHLMANN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2780.
- 8 vgl. C. R. KRÜGER UND E. G. ROCHOW, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 476.
- 9 A. SITZKI UND K. RÜHLMANN, *Z. Chem.*, 8 (1968) 427.
- 10 A. SITZKI, Dissertation, Berlin, 1969.
- 11 vgl. L. S. MOODY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5754.
- 12 W. JASIOBEDZKI, *Wiad. Chem.*, 17 (1963) 647.
- 13 *Org. Syn., Collective Vol.*, 4 (1963) 838.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)