

OPTISCH AKTIVE *O*-SILYL- β -DICARBONYLVERBINDUNGEN

II. REAKTIONEN*

I. K. KUSNEZOWA und K. RÜHLMANN

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

(Eingegangen den 10. August 1972)

SUMMARY

Nucleophilic substitution reactions at the silicon atom of optically active *O*-silyl- β -dicarbonyl compounds are investigated. The solvolyses with water or methanol probably lead to inversion of configuration, which is masked in most cases by racemisation. Reactions with acid chlorides in all cases result in inversion of configuration. The silyl derivatives of ethyl acetoacetate or ethyl butyrate and LiAlH_4 react with inversion, but those of acetylacetone, diethyl malonate, ethyl benzoacetate or benzoylacetone with retention of configuration at the silicon atom.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden nukleophile Substitutionen am Si-Atom optisch aktiver *O*-Silyl- β -dicarbonylverbindungen untersucht. Die Solvolysen mit Wasser oder Methanol verlaufen wahrscheinlich unter Umkehr der Konfiguration, die jedoch in den meisten Fällen durch Razemisierung überdeckt wird. Umsetzungen mit Säurechloriden führen in allen Fällen zu einer Umkehr der Konfiguration. Mit LiAlH_4 reagieren die Silylderivate von Acet- und Butyrylessigsäureäthylester unter Umkehr, die Silylderivate von Acetylaceton, Malonsäurediäthylester, Benzoylessigsäureäthylester und Benzoylacetone unter Erhaltung der Konfiguration am Si-Atom.

EINLEITUNG

In der ersten Mitteilung dieser Reihe wurde über Darstellung und Struktur einiger optisch aktiver *O*-Silyl- β -dicarbonylverbindungen berichtet¹. Im folgenden sollen nun einige Umsetzungen der Verbindungen $(-)\text{-R}'\text{C}(\text{OSi}^*\text{R}_3)=\text{CHCOR}''$, mit R' , $\text{R}'' = \text{CH}_3$, CH_3 (I); CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (II); $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (III); C_3H_7 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (IV); C_6H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (V); C_6H_5 , CH_3 (VI) und mit $\text{Si}^*\text{R}_3 = (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)$ Si beschrieben werden.

Umsetzungen mit Wasser und Methanol

Die Solvolysen mit Wasser oder Methanol führten im allgemeinen zu einer

* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

vollständigen Razemisierung. Lediglich bei (I) war während der Reaktion kurzzeitig eine Umkehr der Drehrichtung zu beobachten. Charakteristisch ist, dass die mit Razemisierung verbundenen Solvolysen bei den Substanzen (II) und (IV) sehr langsam, bei den Substanzen (I), (III), (V) und (VI) jedoch rasch verliefen. So war bei den Umsetzungen von (II) und (IV) eine vollständige Solvolyse erst nach einem Monat erreicht, während bei den übrigen Verbindungen die Reaktion schon nach wenigen Minuten beendet war.

Aus der bei Verbindungen (I) beobachteten kurzzeitigen Umkehr der Drehrichtung kann geschlossen werden, dass bei den Solvolysen allgemein der Erwartung entsprechend² Umkehr der Konfiguration eintritt. Die im Endergebnis erhaltene Razemisierung hängt nach unserer Meinung mit einer Silylgruppenübertragung auf bei der Solvolyse entstandene freie Dicarboxylverbindung zusammen, die ebenfalls unter Umkehr der Konfiguration ablaufen sollte.

Umsetzungen mit Säurechloriden

Sterisch einheitlich und mit hoher Stereospezifität reagierten die *O*-Silyl- β -dicarboxylverbindungen (I) bis (VI) mit Säurechloriden. Bei allen Umsetzungen trat Umkehr der Konfiguration ein. Dabei entstand zunächst das $(-)\text{-ClSi}^*\text{R}_3$, das mit LiAlH_4 , abermals unter Umkehr der Konfiguration, in das $(-)\text{-HSi}^*\text{R}_3$ umgewandelt und so isoliert wurde³. Damit scheinen die Formulierungen cyclischer Übergangszustände für die Umsetzung der Silyl- β -dicarboxylverbindungen mit Säurechloriden⁴ ebensowenig gerechtfertigt wie für die von uns früher untersuchten Umsetzungen optisch aktiver Silylamine mit Säurechloriden^{3,5}.

Umsetzungen mit Li-Alanat

Besonders interessant war das Ergebnis der Umsetzungen *O*-silylierter β -Dicarboxylverbindungen mit LiAlH_4 . Während die Verbindungen (II) und (IV) unter vollständiger Umkehr der Konfiguration zu dem entsprechenden $(+)\text{-HSi}^*\text{R}_3$ reagierten, verliefen die Umsetzungen der Verbindungen (I), (III), (V) und (VI) unter ebenso vollständiger Erhaltung der Konfiguration. Ein zunächst naheliegender Zusammenhang zwischen Acidität der Dicarboxylverbindung und stereochemischem Verlauf der Reaktion² liess sich jedoch nicht nachweisen.

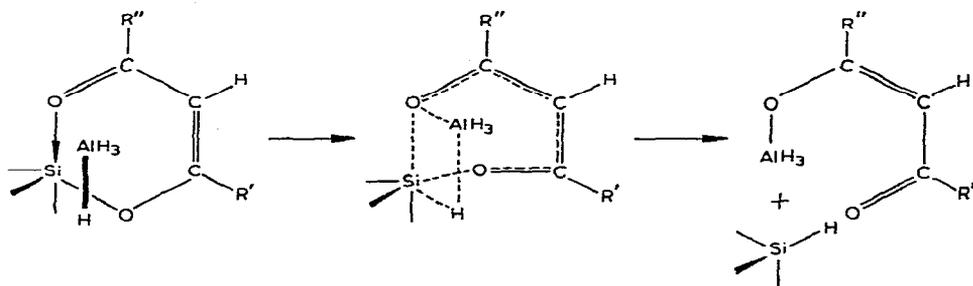
TABELLE 1

ACIDITÄT DER EINGESETZTEN DICARBOXYLVERBINDUNGEN $\text{R}'\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}''$ UND STEREOCHEMISCHER VERLAUF DER UMSETZUNGEN IHRER *O*-SILYLDERIVATE MIT LiAlH_4

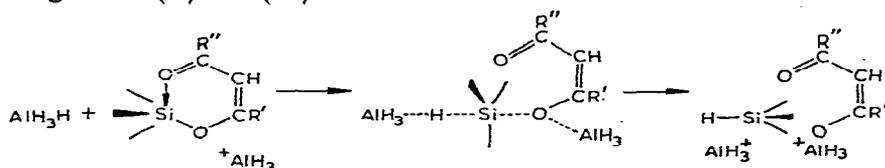
Verbindung	pK_a der Dicarboxyl-Verbindung	Stereochemie
(I)	9.0	E*
(II)	10.7	U
(III)	13.0	E
(IV)		U
(V)		E
(VI)	9.4	E

* E = Erhaltung, U = Umkehr der Konfiguration.

Da die *trans*-Formen von (I) bis (VI) stark zur Razemisierung neigen¹, kommen als Reaktionspartner für das LiAlH_4 im wesentlichen die *cis*-Formen in Frage. NMR-spektroskopisch wurde für die *cis*-Formen von (I) und (III) ein rascher Wechsel der Silylgruppe von einem O-Atom zum anderen, der unter Erhaltung der Konfiguration wohl über einen cyclischen Übergangszustand verläuft, nachgewiesen. Die im folgenden auf Grund dieser Befunde angegebenen Übergangszustände würden den sterischen Verlauf der Umsetzungen plausibel erklären. Umsetzungen von (I), (III), (V) und (VI):



Umsetzungen von (II) und (IV):



In der abschliessenden Tabelle 2 sind die stereochemischen Ergebnisse der Umsetzungen von *O*-Silyl- β -dicarbonylverbindungen mit Wasser, Methanol, Nitrobenzoylchlorid und Li-Alanat zusammengestellt.

TABELLE 2

STERISCHER VERLAUF DER UMSETZUNGEN VON *O*-SILYL- β -DICARBONYLVERBINDUNGEN MIT H_2O , CH_3OH , $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COCl}$ UND LiAlH_4

Verbindung	+ H_2O	+ CH_3OH	+ $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COCl}$	+ LiAlH_4
(I)	R (U) ^a	R	U	E
(II)	R	R	U	U
(III)	R	R	U	E
(IV)	R	R	U	U
(V)	R	R	U	E
(VI)	R	R	U	E

^a R=Razemisierung, U=Umkehr und E=Erhaltung der Konfiguration.

EXPERIMENTELLES

Hydrolysen

3.46 g (0.01 Mol) (I) $[\alpha]_D^{20} -23^\circ$ und 0.2 g (0.011 Mol) Wasser wurden mit Tetrahydrofuran auf 10 ml aufgefüllt, die Lösung sofort in eine Küvette überführt und

die Änderung der Drehung im Polarimeter verfolgt. Bereits nach wenigen Minuten trat vollständige Razemisierung ein. Danach wurden Lösungsmittel und Acetylaceton abdestilliert und der Rückstand in Cyclohexan/Pentan aufgenommen. Das nach einiger Zeit auskristallisierte R_3Si^*OH wurde noch zweimal aus Cyclohexan/Pentan umkristallisiert. Es wurden 2.0 g (76%) vom Schmelzpunkt 73–74° erhalten. Das Produkt war optisch inaktiv.

Völlig analog verliefen die Hydrolysen von (III), (V) und (VI). Bei der analog durchgeführten Hydrolyse von (II) sanken die Drehwerte nur langsam ab. Erst nach 45 Tagen war eine vollständige Razemisierung erreicht. Ähnlich verhielt sich Substanz (IV).

Methanolysen

3.46 g (0.01 Mol) (I) $[\alpha]_D^{20} - 23^\circ$ und 0.04 g (0.012 Mol) absolutes Methanol wurden mit Cyclohexan auf 10 ml aufgefüllt und die Lösung in eine Küvette überführt. Der Drehwert ging in wenigen Minuten auf 0 zurück. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen und die erhaltene Lösung auf -10° gekühlt. Dabei kristallisierte das Methoxysilan aus. Nach Umkristallisieren aus Pentan konnten 1.8 g (65%) optisch inaktives $R_3Si^*OCH_3$ vom Schmelzpunkt 62–64° isoliert werden.

Die Methanolysen von (III), (V) und (VI) verliefen völlig analog. Die Methanolysen von (II) und (IV) benötigten wie die Hydrolysen dieser Substanzen ca. 40 Tage.

Umsetzungen mit *p*-Nitrobenzoylchlorid

1.85 g (0.01 Mol) *p*-Nitrobenzoylchlorid wurden in 10 ml absolutem Benzol gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 3.5 g (0.01 Mol) (I) $[\alpha]_D^{20} - 23^\circ$ in 10 ml absolutem Benzol getropft. Das Gemisch wurde dann noch 8–10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der dunkelgelbe Rückstand in Heptan aufgenommen. Nach kurzer Zeit kristallisierten 1.9 g (76%) Diacetyl-*p*-nitrobenzoyl-methan vom Schmelzpunkt 102–104° aus. Die filtrierte Hexanlösung wurde zu einem Gemisch von 3g $LiAlH_4$, 50 ml absolutem Äther und 50 ml absolutem Dibutyläther gegeben. Das Gemisch wurde 20 Stunden auf 80–90° erwärmt und darauf mit wässriger HCl zersetzt. Die organische Schicht wurde getrocknet, das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand in benzolischer Lösung über eine Al_2O_3 -Säule chromatographisch gereinigt. Nach Umkristallisation aus Pentan wurden 1.75 g (68%) (–)- R_3Si^*H vom Schmelzpunkt 63–64° und $[\alpha]_D^{20} - 30.6$ erhalten.

Bei der analog durchgeführten Reaktion mit (II) wurden 1.91 g (0.0103 Mol) *p*-Nitrobenzoylchlorid und 3.88 g (0.0103 Mol) (II) $[\alpha]_D^{20} - 32.3^\circ$ in 15 ml Benzol 6 Stunden gerührt und in der soeben beschriebenen Weise *p*-Nitrobenzoyl-acetessigsäureäthylester vom Schmelzpunkt 52–53° und 2.0 g (78%) (–)- R_3Si^*H vom Schmelzpunkt 62–63° und $[\alpha]_D^{20} - 27^\circ$ erhalten.

In der gleichen Weise wurde aus (III) (–)- R_3Si^*H mit $[\alpha]_D^{20} - 29.1^\circ$ und aus (IV) (–)- R_3Si^*H mit $[\alpha]_D^{20} - 17^\circ$ isoliert.

Die Reaktionen mit (V) und (VI) liefen analog ab.

Umsetzungen mit $LiAlH_4$

3.0 g (0.009 Mol) (I) $[\alpha]_D^{20} - 25^\circ$ wurden in einem Gemisch aus 20 ml Dibutyl-

äther und 40 ml Äther gelöst und mit 3.5 g LiAlH_4 versetzt. Darauf wurde das Lösungsmittel bis zu einer Kolbeninnentemperatur von 90° abdestilliert und die Reaktionsmischung 15 Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Anschliessend wurde das überschüssige LiAlH_4 mit 10 ml Aceton zersetzt und das Reaktionsgemisch mit 20 ml konz. Salzsäure auf 50 g Eis angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 3 ml Pentan aufgenommen und auf -10° gekühlt. Das in einer Ausbeute von 84% erhaltene $\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$ zeigte einen Schmelzpunkt von $61-62^\circ$ und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -34^\circ$.

In der gleichen Weise wurden die übrigen O-Silyl- β -dicarbonylverbindungen umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

TABELLE 3

UMSETZUNGEN DER O-SILYL- β -DICARBONYLVERBINDUNGEN MIT LiAlH_4

Eingesetzte Verbindung	$\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$		
	Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ ^a	Ausbeute (%)
(II)	61-63	+32	77
(III)	61-63	-30	80
(IV)	63	+20	87
(V)	61-62	-33	93
(VI)	61-63	-33	93

^a Alle $[\alpha]_{\text{D}}$ -Werte wurden in Cyclohexan bestimmt.

LITERATUR

- 1 I. K. Kusnezowa, K. Rühlmann and E. Gründemann, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 53.
- 2 L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 3 K. Rühlmann, K.-D. Kaufmann und U. Mann, *Z. Chem.*, 5 (1965) 107.
- 4 L. Birkofer, A. Ritter und H. Vernaleken, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2518.
- 5 K.-D. Kaufmann und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 7 (1967) 391.