

Preliminary communication

EINTOPFSYNTHESE TRICHLORMETHYLSUBSTITUIERTER ALKOHOLE

HENRI BRUNNER* und PETER WIMMER

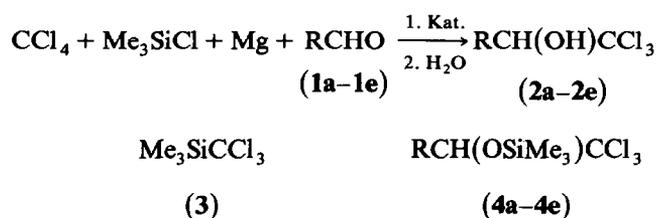
*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
 D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. April 1986)

Summary

A new one-pot synthesis of alcohols RCH(OH)CCl_3 starting from CCl_4 , Me_3SiCl , Mg and aldehydes RCHO is described.

Auf der Suche nach der übergangsmetallkatalysierten Addition von Si–C-Bindungen an ungesättigte Systeme fanden wir eine überraschende, von einfachen Ausgangsstoffen ausgehende Eintopfsynthese der trichlormethyl-substituierten Alkohole **2a–2e**. Tetrachlormethan, Chlortrimethylsilan und Magnesium werden in Hexamethylphosphorsäuretriamid umgesetzt; anschliessend wird der Aldehyd **1a–1e** zugegeben. Nach Hydrolyse mit Salzsäure lassen sich die Alkohole **2a–2e** in Ausbeuten von 31–36% isolieren.



(a, R = C_6H_5 ; b, R = CH_3 ; c, R = CH=CH_2 ; d, R = C_2H_5 ; e, R = 2- $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ (thienyl))

Bei dieser Synthese wird formal CHCl_3 an die C=O-Bindung des Aldehyds addiert. Wir nehmen an, dass sich zunächst durch reduktive Kupplung von CCl_4 und Me_3SiCl das Silan **3** bildet [1]. **3** lagert sich dann an den Aldehyd an unter Bildung der Silylether **4a–4e**, die isoliert oder zu den Alkoholen **2a–2e** hydrolysiert werden können. Die Konstitutionen von **2a–2e** und **4a–4c** folgen aus den spektroskopischen Daten.

Dieser Reaktionsablauf wird durch den Befund gestützt, dass die Aldehyde **1a–1c** in Gegenwart von Katalysatoren auch mit **3** reagieren. Die Ausbeuten an den Silylethern **4a–4c** liegen dabei zwischen 50 und 57%, während Hydrolyse der Reaktionsmischung ohne Isolierung der Silylether die Alkohole **2a–2c** in Ausbeuten

von 66–73% ergibt. Berücksichtigt man jedoch, dass **3** nur mit einer Ausbeute von 45% zugänglich ist [1], so kommt man bei der Eintopfsynthese auf dieselbe Gesamtausbeute.

Als Katalysatoren für die Reaktion von **1a–1c** mit **3** eignen sich sowohl $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$ als auch ein aus $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ durch Reduktion mit Natriumamalgam in THF hergestellter in-situ-Katalysator. Optische Induktion konnte mit (–)-Diop [2] bzw. (–)-Norphos [3] anstelle von PPh_3 in den Komplexen nicht erreicht werden. In HMPT sowie in 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1*H*)-pyrimidon (DMPU) [4] als Solvens erfolgt die Reaktion auch unkatalysiert, nicht jedoch in THF bzw. ohne Lösungsmittel. In HMPT bzw. DMPU kann auch CF_3SiMe_3 [5] an Aldehyde addiert werden. So liefert die Reaktion von CF_3SiMe_3 mit **1a** nach Hydrolyse den trifluormethylierten Alkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$ in 70%iger Ausbeute. Kürzlich wurde beschrieben, dass auch Tris(diethylamino)sulfoniumdifluortrimethylsilikat ein Katalysator für die Reaktion von **3** mit **1a** ist [6].

Das beschriebene Eintopfverfahren ist den Synthesen mit dem System CHCl_3/KOH [7,8] überlegen, da hierbei die Bildung der Carbenoide und die damit verbundenen Zersetzungsreaktionen [7,9] vermieden werden.

Arbeitsvorschrift

1.2 g (50 mmol) Mg-Pulver, 5.5 g (50 mmol) Me_3SiCl und 19.3 ml (200 mmol) CCl_4 werden unter Stickstoff auf 40°C erwärmt. Innerhalb 1 h werden 35 ml (200 mmol) HMPT so zugetropt, dass die Temperatur 60°C nicht übersteigt. Nach 2 h bei 45°C werden 50 mmol Aldehyd zugesetzt. Nach 2 h bei Raumtemperatur hydrolysiert man mit 30 ml 10%iger HCl, eluiert viermal mit Diethylether, wäscht die organische Phase zweimal mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Ethers und überschüssigen Aldehyds destilliert man den Rückstand im Kugelrohr und erhält bei 105°C/10⁻³ Torr 3.5 g (31%) **2a**, bei 75°C/15 Torr 2.7 g (33%) **2b**, bei 70°C/0.1 Torr 3.0 g (34%) **2c**, bei 100°C/15 Torr 3.1 g (35%) **2d**, bei 150°C/0.1 Torr 4.2 g (36%) **2e**.

4a: ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl_3 , TMS ext.): δ -0.1 (q, SiC), 85.2 (d, C(2)), 102.8 (s, C(1)), 127.5, 129.0, 129.5 (3d, C-arom.), 137.2 (s, C-*ipso*); ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS ext.): δ -0.05 (s, 9H), 4.98 (s, 1H), 7.17–7.65 (m, 5H); MS (70 eV): m/z 179 ($[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$, 100%).

4b: ¹³C-NMR: δ 0.2 (q, SiC), 19.6 (q, C(3)), 79.6 (d, C(2)), 104.1 (s, C(1)); ¹H-NMR: δ 0.15 (s, 9 H), 1.45 (d, 3 H), 4.21 (q, 1 H); MS 219 ($[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 11%), 117 ($[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$, 18%), 93 (100%).

4c: ¹³C-NMR: δ 0.1 (q, SiC), 84.2 (d, C(2)), 102.1 (s, C(1)), 120.8 (t, C(4)), 134.0 (d, C(3)); ¹H-NMR: δ 0.19 (s, 9 H), 4.50 (m, 1 H), 5.27–6.44 (m, 3H); MS: 129 ($[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$, 61%), 75 (100%).

2a: ¹³C-NMR (22.64 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 84.4 (d, C(2)), 102.9 (s, C(1)), 127.7, 129.1, 129.3 (3d, C-arom.), 134.9 (s, C-*ipso*); ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 5.16 (s, 1 H), 3.68 (s, br, 1 H), 7.20–7.78 (m, 5 H); MS: 107 ($[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$, 100%).

2b: ¹³C-NMR: δ 17.8 (q, C(3)), 79.2 (d, C(2)), 104.4 (s, C(1)); ¹H-NMR: δ 1.51 (d, 3 H), 3.12 (s, 1 H), 4.23 (q, 1 H); MS: 45 ($[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$, 100%).

2c: ¹³C-NMR: δ 83.2 (d, C(2)), 102.3 (s, C(1)), 121.8 (t, C(4)), 131.9 (d, C(3)); ¹H-NMR: δ 3.40 (s, br, 1 H), 4.59 (m, 1 H), 5.38–6.50 (m, 3 H); MS: 57 ($[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$, 100%).

2d: ¹³C-NMR: δ 10.7 (q, C(4)), 24.9 (t, C(3)), 84.5 (d, C(2)), 104.2 (s, C(1));

$^1\text{H-NMR}$: δ 0.69–2.48 (m, 5 H), 3.44 (s, br, 1 H), 3.95 (dd, 1 H); MS: 59 ($[M - \text{CCl}_3]^+$, 100%).

2e: $^{13}\text{C-NMR}$: δ 81.5 (d, C(2)), 102.4 (s, C(1)), 126.2, 127.0, 129.1 (3d, C-arom.), 137.3 (s, C-*ipso*); $^1\text{H-NMR}$: δ 3.80 (s, br, 1 H), 5.37 (s, 1 H), 6.83–7.40 (m, 3 H). MS: 113 ($[M - \text{CCl}_3]^+$, 100%).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der BASF AG für die Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken Herrn I. Ruppert, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, für die Überlassung von $\text{CF}_3\text{-SiMe}_3$.

Literatur

- 1 J. Dunoguès, E. Jousseume und R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) 377.
- 2 H.B. Kagan und T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 3 H. Brunner und W. Pieronczyk, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 620.
- 4 T. Mukhopadhyay und D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 65 (1982) 385.
- 5 I. Ruppert, K. Schlich und W. Volbach, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2195.
- 6 M. Fujita und T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4085.
- 7 E.D. Bergmann, D. Ginsburg und D. Lavie, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5012.
- 8 R. Lombard und R. Boesch, *Bull. Soc. Chim. France*, (1953) C23.
- 9 G. Köbrich, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 473.