

Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) 323–329
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09516

Olefin-Metathese

XXII *. Metathese von carbonyl-geschütztem Allylacetone mit Monoolefinen an zinnalkylaktiviertem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$

Siegfried Warwel* und Gabriele Pütz

Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Worringer Weg 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. September 1988)

Abstract

Olefin metathesis of allylacetone usually proceeds with little conversion. After the carbonyl group is protected by (i) silylation with $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ to give silylenoethers or (ii) by acetalisation with 1,2-ethanediol to the 1,3-dioxane derivative the reactivity increases significantly in the homometathesis reaction as well as in the co-metathesis with mono-olefins. Using $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ as catalyst the metathesis of allylacetone as its silylenoether or as 1,3-dioxolane proceeds with conversions of 46–53% while the reaction of the unprotected ketone only leads to a conversion of 14%.

Co-metathesis with the double-molar amount of symmetrical internal olefins (4-octene, 5-decene, 7-tetradecene, 9-octadecene) 75–90% of the protected ketone is converted to give mainly the chain-prolonged silylenoethers or the 1,3-dioxolanes. Allylacetone silylated on a preparative scale was subjected to co-metathesis with 4-octene using $\text{MoO}_3\text{-Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ as catalyst. After elimination of the protecting group the perfume substance 5-nonene-2-one was obtained in 61% yield.

Zusammenfassung

Während die Metathese von reinem Allylacetone nur mit geringen Umsätzen abläuft, wird nach Maskierung der Carbonylgruppe durch Silylierung mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ zu Silylenoethern oder durch Acetalisierung mit 1,2-Ethandiol zum 1,3-Dioxolan eine deutlich gesteigerte Reaktivität sowohl bei der Homometathese als auch der Co-Metathese mit Monoolefinen festgestellt. So läuft die Homometathese des Allylacetons in Form seiner Silylenoether bzw. als 1,3-Dioxolan an $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$

* XXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

+ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ mit Umsätzen von 46–53% gegenüber 14% bei Einsatz des freien Ketons ab.

Durch Co-Metathese mit der 2-fach molaren Menge symmetrisch interner Olefine (4-Octen, 5-Decen, 7-Tetradecen, 9-Octadecen) wird das carbonyl-geschützte Allylacetone bei Umsätzen von 75–90% vornehmlich in kettenverlängerte Silylenolether bzw. 1,3-Dioxolane überführt. Die im präparativen Massstab durchgeführte Co-Metathese von silyliertem Allylacetone mit 4-Octen an $\text{MoO}_3\text{-Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ liefert nach Abspaltung der Silylschutzgruppe den Riechstoff 5-Nonen-2-on in einer Ausbeute von 61%.

Einleitung

Im Gegensatz zur Metathese von Olefin-Kohlenwasserstoffen [2,3] sowie verschiedener funktionalisierter Olefine [1–7] werden bei Einsatz ungesättigter Ketone in die Reaktion nur mässige Umsätze erzielt [8–14].

Dieser Sachverhalt ist sowohl unabhängig vom verwendeten Metathese-Katalysator (homogen oder heterogen) als auch davon, ob die C=C-Doppelbindung nahe oder weit entfernt von der Carbonylgruppe im Molekül angeordnet ist. Für die Abhängigkeit der Reaktivität eines funktionalisierten Olefins von der funktionellen Gruppe ermittelten Nakamura et al. [9] – insbesondere bei der Metathese verschiedener Oleyl-Derivative – die folgende abfallende Reihenfolge:



Die geringen Metathese-Umsätze ungesättigter Ketone dürften dabei auf Reaktionen der als aktive Katalysatorspezies fungierenden Metallcarbene bzw. ihrer Vorstufen mit der Carbonylgruppe der Ketone zurückzuführen sein, wobei offensichtlich metathese-inaktive Übergangsmetallspezies gebildet werden.

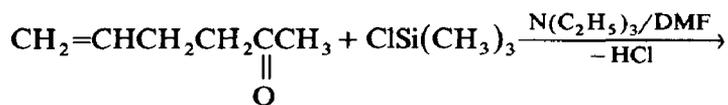
So sind von den in der Olefin-Metathese katalytisch wirksamsten Metallen Wolfram, Molybdän und Rhenium verschiedene Aldehyd- und Ketonkomplexe bekannt [15,16]. Ferner reagieren bestimmte Carbene des Wolfram [17] und Molybdän [18–20] sowie der gleichfalls metathese-aktiven Metalle Tantal und Niob [21] mit der Carbonylgruppe von Ketonen unter Ausbildung von Oxo-metallverbindungen und Olefinen (Carbonylolefinierung).

Um derartige, für die Olefin-Metathese negative Reaktionen auszuschliessen, erprobten wir ausgehend von Allylacetone (5-Hexen-2-on) die Verwendung von Keton-Schutzgruppen bei der Homometathese des ungesättigten Ketons sowie der Co-Metathese mit symmetrischen $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -Olefinen.

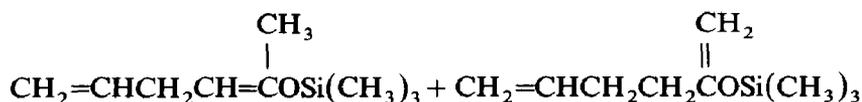
Ergebnisse

Beim Studium der Metathese ungesättigter fettchemischer Verbindungen hatten wir gefunden, dass optimale Ergebnisse mit silylierten ungesättigten Fettalkoholen erzielt werden [22]. Wir nutzten daher die Trimethylsilyl-Gruppe nun auch als Schutzgruppe für Allylacetone, in dem wir das ungesättigte Keton durch Silylierung

mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ in Gegenwart von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und DMF als Lösungsmittel [23] in das thermodynamische Gleichgewichtsgemisch der Silylenolether überföhren:



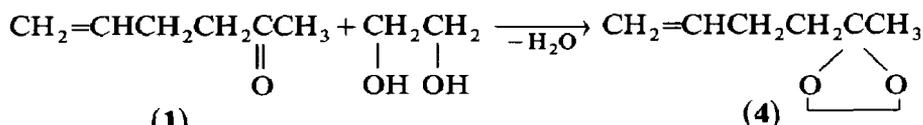
(1)

(2; *cis/trans*)

(3)

Das Gaschromatogramm der Silylenolether wies erwartungsgemäss 3 Peaks mit 15, 58 und 27% auf, die sich nach GC/MS als Isomere erwiesen. Eine Identifizierung und Zuordnung der einzelnen Isomeren wurde nicht vorgenommen. Es sei jedoch erwähnt, dass House et al. [23] bei der Silylierung von 2-Heptanon nach dem exakt gleichen Verfahren ein Silylenolether-Gemisch bestehend aus 13% des endständig ungesättigten Isomeren, 58% der innenständig ungesättigten Verbindung mit *trans*-Konfiguration und 27% des *cis*-Isomeren erhielten. Eine analoge Zusammensetzung des von uns aus Allylaceton hergestellten Silylenolether-Gemischs ist daher wahrscheinlich; durch saure Hydrolyse wurde ausschliesslich das ungesättigte Keton zurück erhalten.

Eine weitere gängige Methode zur Maskierung der Carbonylfunktion ist die Acetalisierung, die wir gleichfalls beim Allylaceton anwendeten. Als Reagenz wurde 1,2-Ethandiol eingesetzt, das mit dem ungesättigten Keton das entsprechende 1,3-Dioxolan lieferte:



(1)

(4)

Als Katalysatoren für die Metathesereaktionen des Allylacetons 1 und seiner Derivate 2/3 und 4 wurde $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{MoO}_3-\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, jeweils aktiviert mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ eingesetzt. Die Homometathese von 1-4 führte dabei unter Abspaltung von Ethylen zum 5-Decen-2,9-dion in freier bzw. derivatisierter Form:

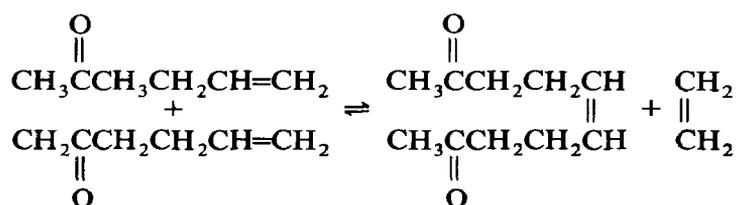


Tabelle 1

Homometathese von Allylacetone und seiner Derivate

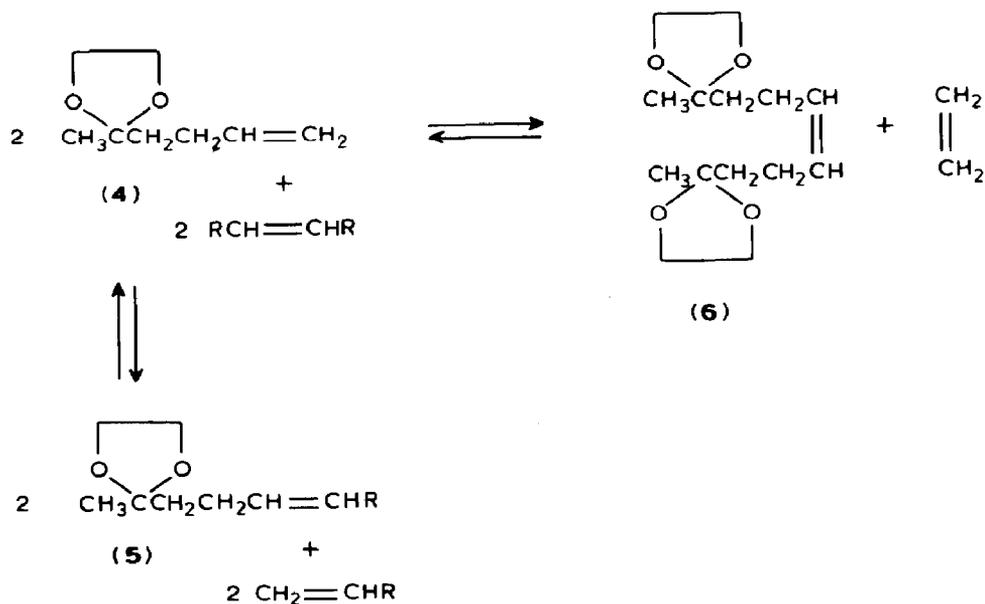
Edukt	Katalysator ^a	Umsatz (%)
Allylacetone (1)	MoO ₃ -Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ ^b	14.2
Silylenolether (2+3)	Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ ^c	45.7
1,3-Dioxolan (4)	Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ ^c	52.5

^a Aktiviert durch Sn(CH₃)₄ (0.1 M in Chlorbenzol). ^b 4.8% MoO₃, 3.5% Re₂O₇ auf γ-Al₂O₃ (Strangpresslinge). ^c 3.5% Re₂O₇ auf γ-Al₂O₃ (Strangpresslinge) molares Verhältnis Re₂O₇/Sn(CH₃)₄/Edukt = 1/1.5/25. Bedingungen: 25 °C, 3 h.

Während bei Einsatz der carbonyl-geschützten Derivate des Allylacetons Umsätze von ca. 50% erzielt wurden, setzte sich das ungeschützte Keton nur zu 14% um, obwohl in diesem Fall der aktivere Mo-Re-Katalysator [24] verwendet wurde (Tab. 1).

Mit dem Ziel der Entwicklung einer Synthese höhermolekularer ungesättigter Ketone auf der Basis von Allylacetone studierten wir nun die Co-Metathese der Silylenolether 2/3 und des 1,3-Dioxolans 4 mit symmetrisch internen C₈-C₁₈-Olefinen, die durch metathetische Kondensation entsprechender α-Olefine an Re₂O₇/Al₂O₃ einfach zugänglich sind [25].

Wie am Beispiel der Metathese des 1,3-Dioxolans gezeigt, läuft neben der gewünschten Co-Metathese mit den symmetrischen Olefinen auch die Homometathese von 4 zum bifunktionellen Produkt 6 ab.



Durch den Einsatz der symmetrischen Olefine in 2-fach molarem Überschuss konnte die Co-Metathese eindeutig bevorzugt werden, wobei 2/3 bzw. 4 zu 75–90% abreagierten (Tab. 2 und 3). Metathesereaktionen der Enol-Doppelbindung von 2/3 wurden nicht beobachtet.

Tabelle 2

Co-Metathese des Allylaceton-ethylenketals **4** mit symmetrisch internen Olefinen an $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ -aktiviertem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$

Olefin	4-Octen	5-Decen	7-Tetradecen	9-Octadecen
Umsatz (%) ^a	88.6	87.0	87.8	85.7
Co-Metathese (Mol-%) ^b	88.6	87.4	87.8	74.8
Zusammensetzung des Reaktionsgemischs (Gew. %) ^c				
Edukt (4)	8.9	9.8	8.1	9.4
Co-Metathese-Produkt (5)	80.0	79.7	81.4	75.4
Homometathese-Produkt (6)	7.2	7.5	6.5	12.8
Sonstige	3.9	3.0	4.0	2.4

^a Bez. auf **4**. ^b Anteil des zu **5** abreagierten **4**, bez. auf den Umsatz. ^c Ohne Monoolefine. Katalysator: 3.5 Gew. % Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Strangpresslinge); molares Verhältnis $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4/4/\text{sym. Olefin} = 1/1.5/25/50$. Bedingungen: 25 °C, 3 h. Ansatz: 1 g $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1.1 ml (0.11 mmol) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, 0.1 M in Chlorbenzol. 0.26 g (1.8 mmol) **4**; 0.4 g (3.6 mmol) 4-Octen bzw. 0.5 g (3.6 mmol), 5-Decen bzw. 0.71 g (3.6 mmol) 7-Tetradecen bzw. 0.91 g (3.6 mmol), 9-Octadecen.

Tabelle 3

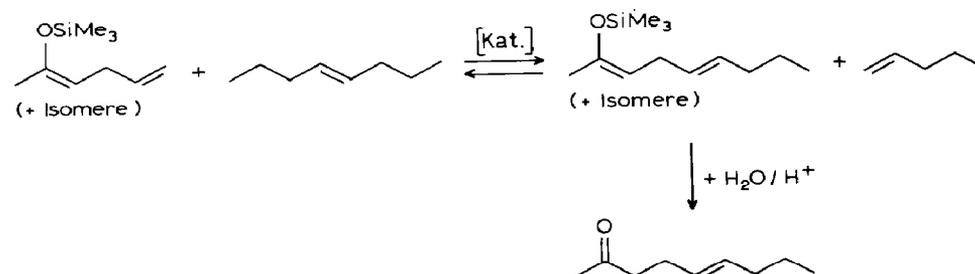
Co-Metathese der Silylenolether des Allylacetons (**2/3**) mit symmetrisch internen Olefinen an $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ -aktiviertem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$

Olefin	4-Octen	5-Decen	7-Tetradecen	9-Octadecen
Umsatz (%) ^a	87.6	86.0	75.8	77.9
Co-Metathese (Mol-%) ^b	86.5	86.9	81.1	76.4
Zusammensetzung des Reaktionsgemischs (Gew. %) ^c				
Edukt (2/3)	10.0	11.0	18.3	15.2
Co-Metathese-Produkt	76.1	78.1	69.6	67.8
Homometathese-Produkt	8.7	8.1	9.9	11.4
Sonstige	5.2	2.8	2.2	5.6

^a Bez. auf **2+3**. ^b Anteil des zum Co-Metatheseproduct abreagierten **2/3**, bez. auf den Umsatz. ^c Ohne Monoolefine. Katalysator, Bedingungen, Ansätze; siehe Tab. 2 molares Verhältnis $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4/2+3 \text{ sym. Olefin} = 1/1.5/25/50$.

Eine praktische Anwendung der Co-Metathese von carbonyl-geschütztem Allylaceton mit symmetrischen Olefinen stellt die Synthese des Riechstoffs 5-Nonen-2-on [26,27] dar.

So lieferte die im präparativen Massstab durchgeführte Co-Metathese von silyliertem Allylaceton (**2/3**) mit 4-Octen an $\text{MoO}_3\text{-Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ nach anschliessender Abspaltung der Silylschutzgruppe 5-Nonen-2-on in einer Ausbeute von 61%.



Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen

1. Trimethylsilylenolether des Allylacetons (2/3)

Die Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichtsgemisch der Trimethylsilylenolether 2/3 erfolgte nach einer Arbeitsvorschrift von House et al. [23].

Ausbeute: 49% (nach 2-maliger Destillation), K_{p20} : 56 °C (Gef.: C, 59.82; H, 10.06. $C_9H_{18}OSi$ ber.: C, 63.53; H, 10.59%). Reinheit nach GC: 97.7%. Nach GC/MS setzten sich die Trimethylsilylenolether 2/3 aus drei Isomeren zusammen (vgl. auch Text), die saure Hydrolyse lieferte ausschliesslich Allylacetone.

2. Allylacetone-ethylenketal (4)

Die Darstellung erfolgte nach Literaturangaben [28] durch Umsetzung von Allylacetone mit 1,2-Ethandiol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in CH_2Cl_2 . Ausbeute: 75%, K_{p20} : 61 °C, Gef.: C, 67.55; H, 9.67. $C_8H_{14}O_2$ ber.: C, 67.61; H, 9.86%). Reinheit nach GC: 100%.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 1.32 (s; CH_3), 1.55–1.80 (m; CH_2), 1.94–2.28 (m; CH_2), 3.92 (s; $O-(CH_2)_2-O$), 4.80–5.10 (m; $CH_2=$), 5.50–6.07 (m; CH). MS (*m/e*): 43 (84%), 87 (100%), 127 (10%). IR (Kap.): $\nu(H-C=)$ 3080m, $\nu(C=C)$ 1640m, $\nu(C-O-C)$ 1130s, $\nu(C-O-C)$ 1060s cm^{-1} .

3. Symmetrisch interne Olefine

Die Synthese erfolgte in bekannter Weise durch metathetische Kondensation entsprechender α -Olefine an Re_2O_7/Al_2O_3 [25].

4. $MoO_3-Re_2O_7/Al_2O_3$ und Re_2O_7/Al_2O_3

20 g $\gamma-Al_2O_3$ (1/16''-Strangpresslinge, Akzo-Ketjen Typenbezeichnung 000–1.5 E) wurde mit 1.22 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ in 200 ml Dioxan/Wasser (1/1) 12 h bei 100 °C imprägniert. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und der Kontakt 1 h bei 110 °C getrocknet. Anschliessend wurde der Kontakt 12 h im Luftstrom bei 550 °C aktiviert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte die Imprägnierung mit NH_4ReO_4 (1.1 g) wie oben beschrieben, jedoch mit Dioxan/Wasser im Verhältnis 9/1 und anschliessende thermische Aktivierung bei 550 °C. MoO_3 : 4.8%, Re_2O_7 : 3.5%.

Durchführung der Metatheseversuche

Die metathetischen Umsetzungen wurden im Halbmikromassstab (Ansätze: vgl. Tab. 2 und 3) unter Argon im geschlossenen Schlenkgefässen durchgeführt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurden die magnetisch gerührten Reaktionsmischungen gaschromatographisch analysiert. Zuordnung und Identifizierung der einzelnen GC-Peaks erfolgte durch GC/MS.

Synthese von 5-Nonen-2-on

Unter Argon wurden 29.4 g $MoO_3-Re_2O_7/Al_2O_3$ mit 31.8 ml einer 0.1 *m* $Sn(CH_3)_4$ -Lösung in Chlorbenzol versetzt. Anschliessend wurden 11.9 g (106 mmol) 4-Octen sowie 9 g (53 mmol) Silylenolether 2/3 zugegeben (molares Verhältnis Re_2O_7 : $Sn(CH_3)_4$: 2/3: 4-Octen = 1:1.5:25:50) und das Reaktionsgemisch 3 h bei

Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der heterogene Katalysator abgetrennt und die Mischung mit 15 ml H₂O und 50 ml CH₃OH sowie ca. 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach Neutralisation mit NaHCO₃ und Ausetern der wässrigen Phase werden die org. Phasen getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Die Produktisolierung erfolgt durch Kugelrohrdestillation bei 70 °C/10 Torr. Ausbeute: 4.5 g (61%), (Gef.: C, 77.16; H, 11.29. C₉H₁₆O ber.: C, 77.14; H, 11.43%). Reinheit nach GC: > 99.5%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 0.8–1.0 (m; CH₃), 1.15–1.60 (m; CH₂), 1.80–2.10 (m; CH₂), 2.15 (s; CH₃), 2.10–2.60 (m; (CH₂)₂), 5.30–5.50 (m; HC=CH). MS (*m/e*): 43 (100%), 140 (2.53%). IR (Kap.): ν(H–C=) 3001 sh, ν(CO) 1720s cm⁻¹.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 S. Warwel und A. Deckers, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, im Druck.
- 2 K.J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983.
- 3 V. Dragutan, A.T. Balaban und M. Dimonie, *Olefin Metathesis und Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*, J. Wiley a. Sons Ltd./Editura Academiei, Bukarest, 1985.
- 4 E. Verkuijlen und C. Boelhouwer, *Chem. Phys. Lipids*, 24 (1979) 305.
- 5 J.C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 35.
- 6 J.C. Mol, *Chemtech.*, 13 (1983) 250.
- 7 C. Boelhouwer und J.C. Mol, *Prog. Lipid Res.*, 24 (1985) 243.
- 8 R. Nakamura und S. Fukuhara (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) DOS 2.456.112 (1974); C.A. 84 (1975) 16778.
- 9 R. Nakamura, S. Matsumoto und E. Echigoya, *Chem. Lett.*, (1976) 1019.
- 10 A.N. Bashkirov, E.I. Bogolepova und R.A. Fridman, USSR-Pat. SU 595.282 (1978); CA 89 (1978) 5928.
- 11 J.C. Mol und E.F.G. Woerlee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 330.
- 12 Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., *Jap. Pat. JP 81/123923* (1981); C.A. 96 (1982) 19684.
- 13 D.S. Banasiak (Phillips Petroleum Comp.), *Eur. Pat. Appl. EP 57736* (1982); C.A. 98 (1983) 106774.
- 14 M.J. Lawrenson (BP Chemicals Ltd.), *Brit. Pat. Appl. GB 2.131.429* (1984); C.A. 101 (1984) 22995.
- 15 M. Appel, W. Sacher und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 351, dort weitere Literaturangaben.
- 16 Yo-Shiu Huang und J.A. Gladysz, *J. Chem. Educ.*, 65 (1988) 298, dort weitere Literaturangaben.
- 17 A. Aguero, J. Kress und J.A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 531.
- 18 T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander und R. Wieschollek, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 237.
- 19 T. Kauffmann, P. Fiegenbaum und R. Wieschollek, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 500.
- 20 T. Kauffmann und G. Kieper, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 502.
- 21 R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5399.
- 22 S. Warwel, N. Döring und F.J. Biermanns, *Fat Sci. Technol.*, 89 (1987) 335.
- 23 H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall und M.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 24 X. Xu, P. Imhoff, C.N. van den Aardweg und J.C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 273.
- 25 S. Warwel, H. Ridder und G. Hachen, *Chem. Ztg.* 107 (1983) 115.
- 26 S. Arctander, *Perfume und Flavor Chemicals*, Vol. II, Selbstverlag, Montclair, N.J. (USA), 1969, Nr. 2358.
- 27 F. Thömel, *Chem. Ztg.*, 107 (1983) 317.
- 28 Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977, S. 490.