

Darstellung und Umlagerung von silylsubstituierten Ketoenolen

Von

E. Hengge und H.-D. Pletka

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz,
Österreich

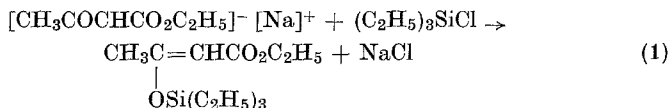
(Eingegangen am 6. März 1973)

Synthesis and Rearrangement of Silyl Substituted Keto-enols

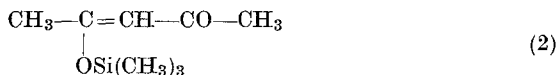
4-Hydroxycoumarin and dimedone, two carbonyl compounds, which are known to form enoles readily, are treated with trimethylchlorosilane in the presence of triethylamine to give their hitherto unknown trimethylsilyl derivatives.

A solvent-dependent, reversible migration of the trimethylsilyl group was observed by means of $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy.

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiete der silylierten, enolisierbaren Carbonylverbindungen wurden von *Gilman*¹ über β -Triäthylsiloxycerotate durchgeführt (1). Er postulierte auf Grund des chemischen Verhaltens dieser Verbindungsklasse eine O-silylierte Enolstruktur:

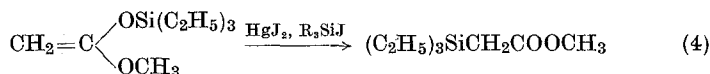


Diese Beobachtung wurde von *West*² gestützt, der an Hand des Trimethylsilylderivates des Acetylacetons IR-spektroskopisch die Bevorzugung der O-substituierten Form nachwies (2).



Weiters wurde das Vorliegen einer enolsubstituierten Konfiguration durch *Rochow* und *Krüger*³ NMR-spektroskopisch bestätigt. Mittlerweile ist eine größere Anzahl von Silylderivaten von Ketoenolen bekannt, die durch verschiedenste Methoden dargestellt wurden⁴. Durch Umlagerungsreaktionen konnten sowohl die O- als auch die C-substituierten Verbindungen isoliert werden. Die in der Literatur beschriebenen Silylgruppenwanderungen⁴ erfolgten entweder durch mehrstündiges Erhitzen

auf 150 bis 200 °C⁵ (3) oder sie wurden durch HgJ₂ bzw. einem Halogensilan katalysiert⁶ (4). In beiden Fällen ist jedoch die Reaktion irreversibel.



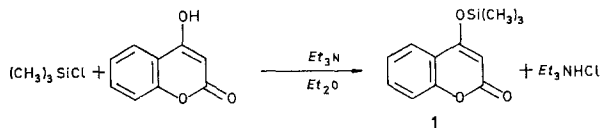
Wir berichten im folgenden über die Darstellung von 4-Trimethylsiloxycumarin (1) und 3,3-Dimethyl-5-trimethoxyloxy-2-cyclohexen-1-on (2) sowie eine vom Lösungsmittel abhängige, reversible Silylgruppenwanderung. Uns interessierte dabei die Frage, ob eine elektronische Beeinflussung der C=C-Doppelbindung durch die (d-p)π-Bindungsanteile der SiO-Bindung auftritt.

Darstellung und Charakterisierung der Substanzen

Zur Synthese der interessierenden Gruppierung C=C—O—Si geht man vorteilhaft von der Enolform eines Ketons C=C—OH aus und läßt mit Chlorsilan reagieren. Dazu ist es günstig, als Ausgangsprodukt ein Keton zu wählen, das schon weitgehend in der Enol-Form vorliegt.

4-Trimethylsiloxycumarin

Das käufliche 4-Hydroxycumarin liegt, wie schon der Name besagt, vollständig enolisiert vor. Das relativ saure Proton der OH-Gruppe läßt sich in Gegenwart eines HCl-Akzeptors leicht gegen einen Trialkylsilylrest austauschen.



Die Umsetzung in Äther erfolgt rasch und ohne Komplikationen und ergibt nach der Vakuumdestillation 80% Ausbeute an dem gewünschten Produkt.

1 ist eine farblose, kristalline Substanz, die an der Luft sehr schnell wieder zu 4-Hydroxycumarin und Silanol hydrolysiert.

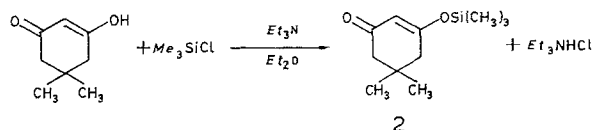
3,3-Dimethyl-5-trimethylsiloxy-2-cyclohexen-1-on

2 wird entsprechend dem Verfahren zur Darstellung von 1 aus Dimedon und Trimethylchlorsilan in Äther hergestellt.

Dimedon liegt nach seinem NMR-Spektrum in Chloroform zu 40% und nach Zugabe von Triäthylamin zu 100% in der Enolform vor,

wodurch ohne Schwierigkeit mit einer Trialkylsilylgruppe substituiert werden kann.

2 ist ebenfalls farblos, ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich und hydrolysiert an der Luft ziemlich rasch.



Zur Charakterisierung der Verbindungen **1** und **2** wurde neben der Analyse die Schwingungsspektroskopie herangezogen. Sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum sind die zu erwartenden charakteristischen Frequenzen für $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$, ρCH_3 , $\delta_s\text{CH}_3$, $\nu\text{C}=\text{O}$ zu beobachten (exper. Teil).

NMR-Spektren

Die Messung der ^1H -NMR-Spektren von **1** und **2** als 20proz. Lösung erfolgte in Schwefelkohlenstoff, Deuteriochloroform bzw. Hexadeuteroacetone; als innerer Standard diente für **1** Cyclohexan, $\tau = 8,59$ ppm, für **2** Benzol ($\tau = 2,73$ ppm). Während die Spektren in Schwefelkohlenstoff und Deuteriochloroform den erwarteten Konfigurationen entsprechen, fehlt bei den Aufnahmen in Hexadeuteroacetone die Linie des Protons der olefinischen Doppelbindung, und das Signal für die Si-Methylgruppen wurde um etwa 0,4 ppm zu höherem Feld verschoben (s. Tab. 1).

Tabelle 1. ^1H -NMR-Spektren (τ in ppm)

	Si(CH ₃) ₃	—CH—	—CH ₂ —	—CH ₃	Ph	—CH—	OH	
1	9,57	4,33	—	—	2,25—3,1	—	—	a
1a	9,94	—	—	—	2,2—3,1	—	5,9	b
2	9,59	4,81	7,75 7,91	8,86	—	—	—	a
2a	9,95	—	7,83	8,96	—	7,46	—	b
2 + 2a								
glgw.	9,93 9,69	4,67	7,76 7,81	8,95	—	6,67	—	c

^a Gemessen in CS₂.

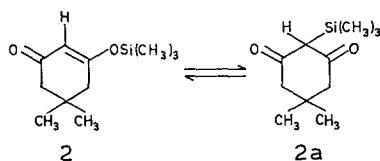
^b Gemessen in (CD₃)₂CO.

^c Gemessen in CDCl₃.

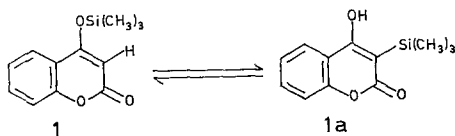
Das Spektrum der Verbindung **2**, aufgenommen in CS₂, enthält 5 Signale, die in Tab. 1 zugeordnet sind. Das Integrationsverhältnis beträgt 9 : 6 : 2 : 2 : 1. Aus dem Vorhandensein von zwei verschiedenen Signalen für die Ring-CH₂-Protonen kann auf das Vorliegen der O-silylierten Form geschlossen werden. Da die eine CH₂-Gruppe sich in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe befindet, die zweite hingegen an einem π -gebundenen Kohlenstoffatom mit Siloxyrest hängt — sie also eine verschiedene chemische Umgebung haben —, müssen sie sich auch in den Verschiebungen unterscheiden.

Wird das ¹H-NMR-Spektrum von **2** hingegen in Hexadeuteroaceton beobachtet, so sind nur mehr vier Linien mit den Intensitätsverhältnissen 9 : 6 : 4 : 1 feststellbar.

Der Anzahl der Signale und ihrer chemischen Verschiebung nach muß in Aceton eine Umlagerung der Trimethylsilylgruppe zum mittelständigen C-Atom angenommen werden (**2 a**).



Der gleiche Effekt ist bei **1** zu beobachten, doch wandert das olefinische Proton zum Sauerstoff, und es liegt die Enolform der Verbindung vor, **1 a**.



In Deuteriochloroformlösung konnten wir im NMR-Spektrum die Verbindungen **2** und **2 a** nebeneinander vermessen. Es traten sieben Singulets auf, die in Tab. 1 zugeordnet sind.

Versuche, durch Auflösen des Substanz **2** in Aceton und Abdampfen des Lösungsmittels das C-substituierte Isomere **2 a** zu erhalten, schlugen fehl. Es war immer wieder nur die O-substituierte Verbindung vorhanden. Auch ¹H-NMR-Messungen in geschmolzener flüssiger Form bei Temperaturen bis 150 °C ergaben keine Umlagerungen. Einzig die beiden Signale der CH₂-Gruppen von **2** waren zu einer breiten Linie vereinigt. Dies dürfte auf die große Viskosität der Schmelze zurückzuführen sein.

Mit diesem Gleichgewicht ist erstmals ein lösungsmittelabhängiges reversibles Gleichgewicht für eine Trimethylsilylgruppenwanderung gefunden.

Für die Überlassung der Ketoenole sei Herrn Prof. Dr. *H. Junek* vom Institut für Organische Chemie der Universität Graz, für Silanderivate der Fa. Wacker-Chemie, D-8263 Burghausen, herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeitsoperationen werden in einer Atmosphäre von gereinigtem (BTS-Katalysator der BASF), mit P_4O_{10} getrocknetem Stickstoff durchgeführt, die verwendeten Geräte jeweils vor der Reaktion bei 100 °C ausgeheizt und im Schutzgasstrom erkalten gelassen. Der benötigte Äther wird zuerst mit Natriumdraht vorgetrocknet und dann unter Schutzgas vor Gebrauch von $LiAlH_4$ abdestilliert. Die Trocknung des Acetons erfolgt über P_4O_{10} .

4-Trimethylsilyloxycumarin

16,2 g (0,1 Mol) 4-Hydroxycumarin und 10,9 g (0,1 Mol) Trimethylchlorsilan werden in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter in 250 ml Äther gelöst; man gibt unter Rühren 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin, ebenfalls verdünnt mit Äther, tropfenweise hinzu, filtriert den entstandenen Hydrochloridniederschlag über eine Umkehrfritte ab und zieht den Äther am Rotavapor ab. Zurück bleibt eine ölige Flüssigkeit, die im Ölpumpenvakuum destilliert wird. Die Verwendung eines Luftkühlers ist von Vorteil, da die Substanz bei der Destillation fest wird. Man erhält 18,6 g (Ausb. 80%) **1**, Schmp. 80 °C.

$C_{11}H_{21}O_2Si$. Ber. C 62,21, H 9,49, Si 13,23, MG = 212,4.
Gef. C 61,99, H 9,63, Si 12,80, MG = 202.

IR: 733 m, 750 s, 847 vs, 860 sh, 880 s, 935 m, 955 w, 1033 w, 1070 sh, 1109 s, 1142 m, 1167 m, 1185 s, 1250 vs, 1278 s, 1327 w, 1565 s, 1605 —, 1525 s, 1710 sh, 1825 w.

RA: 170 s, 180 s, 250 w, 297 s, 370 w, 430 us, 502 m, 520 vs, 585 s, 633 s, 650 w, 672 m, 760 s, 860 m, 890 w, 1035 s, 1145 s, 1197 vs, 1230 w, 1248 w, 1270 w, 1335 s, 1395 vs, 1455 w, 1493 s, 1520 w, 1570 s, 1605 vs, 1620 s, 1680 sh, 1702 s.

3,3-Dimethyl-5-trimethylsilyloxy-2-cyclohexen-1-on (2)

Es wird wie oben mit 100-mMol-Mengen vorgegangen. Der ölige Rückstand kristallisiert bei Berührung mit einem Fremdkörper innerhalb kürzester Zeit unter starker Wärmeabgabe aus; Ausb. 17,6 g (83% d. Th.), Schmp. 58 °C.

$C_{12}H_{14}O_3Si$. Ber. C 61,2, H 6,02, Si, 11,99 MG = 234,3.
Gef. C 60,87, H 5,77, Si 11,60, MG = 221.

IR: 680 w, 702 w, 733 m, 758 m, 765 sh, 843 sh, 855 s, 875 sh, 895 w, 912 w, 933 m, 965 m, 1050 m, 1116 w, 1141 s, 1163 s, 1215 s, 1255 s, 1260 sh, 1282 w, 1403 m, 1600 s, 1645 s, 1670 s.

RA: 198 m, 380 w, 475 m, 520 s, 540 w, 585 w, 620 s, 1125 m, 1145 m, 1225 m, 1420 w, 1602 s, 1655 m.

Literatur

- ¹ *H. Gilman* und *N. C. Russel*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 967 (1947).
- ² *R. West*, J. Org. Chem. **23**, 1552 (1958); J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3246 (1958).
- ³ *E. G. Rochow* und *C. R. Krüger*, J. Organomet. Chem. **1**, 476 (1964).
- ⁴ *Y. I. Bankov* und *L. F. Lutsenko*, Organomet. Chem. Rev. A **6**, 355 (1970).
- ⁵ *M. Pereyre*, *G. Colin* und *J. Valade*, Tetrahedron Lett. **1967**, 4805.
- ⁶ *M. Pereyre*, *G. Colin* und *J. Valade*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **1967**, 1204.