

β-POLYCARBONYLVERBINDUNGEN IV ¹⁾

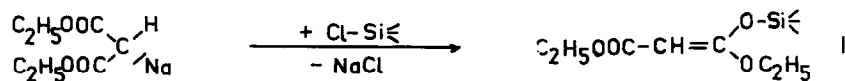
Acyl-malonester durch Acylierung von Äthoxycarbonyl-keten-(äthyl-trimethylsilyl)-acetalen

Ulrich Schmidt und Martin Schwochau
 Chemisches Laboratorium
 der Universität Freiburg/Br.

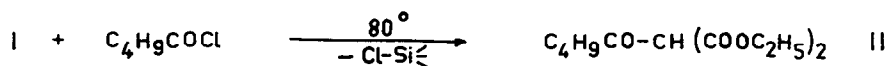
(Received in Germany 7 August 1967)

Acyl-malonstäreester - wichtige Zwischenprodukte der organischen Synthese zur Gewinnung von β-Ketoestern und Methylketonen ²⁾ - werden hergestellt durch Umsetzung von Alkalimetall- oder Magnesiumsalzen der Malonsäureester mit Säurehalogeniden oder Anhydriden. Dabei wird das primäre Reaktionsprodukt, der Acyl-malonstäreester, oft in größerem Umfang zum Enolester weiteracyliert (C,O-Diacylierung).

Diese Komplikation läßt sich vermeiden, wenn man an Stelle der Metallverbindungen der Malonsäureester die aus diesen mit Trimethylchlorsilan leicht zugänglichen Äthoxycarbonyl-keten-acetale ¹⁾, wie zum Beispiel I, einsetzt.



I bildet mit Säurechloriden oder Säureanhydriden in der Wärme Acyl-malonstäreester, wie zum Beispiel II.



Optimale Ausbeuten lassen sich erzielen, wenn das entstehende Trimethylchlorsilan - bzw. Trimethyl-acyloxysilan bei der Umsetzung mit Anhydrid - abdestilliert wird. Die entsprechenden Keten-acetale aus n- α -Alkyl-malonstürestern ergeben sinngemäß in guter Ausbeute Acyl-alkyl-malonstüester.

Tabelle I

Siliciumverbindungen	Acylierungskomponente	Bedingungen	Ausbeute	Reaktionsprodukt
$\begin{array}{c} \text{ROOC} \quad \text{O-Si} \zeta \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OR} \end{array}$	Valerylchlorid	3 Stdn. 80°	80%	Valeryl-methyl-malonstü-säure-diäthylester
$\begin{array}{c} \text{ROOC} \quad \text{O-Si} \zeta \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OR} \end{array}$	Acetylchlorid	12 Stdn. 20°	50%	Acetyl-malonstü-säure-diäthylester
	Acetanhydrid	20°	50%	"
	Valerylchlorid	12 Stdn. 20°	80%	Valeryl-malonstü-säure-diäthylester
	Valeriansäure-äthylkohlenstü-ureanhydrid	12 Stdn. 20° dann 2 Stdn. 120°	80%	"
	Benzoylchlorid	3 Stdn. 100°	70%	Benzoyl-malonstü-säure-diäthylester

R = -C₂H₅ -Si ζ = -Si(CH₃)₃

Als typische Beispiele seien die Herstellung von Valeryl-malonstü-säurediäthylester (II), Valeryl-methyl-malonstü-säurediäthylester (III) und Acetyl-malonstü-säurediäthylester (IV) beschrieben:

0.2 Mole salz- und lösungsmittelfreies Valeriansäure-äthylkohlenstü-ureanhydrid und 46.6 g β -Äthoxy- β -trimethylsilyloxy-acrylsäureäthylester läßt man 12 Stdn. bei 20° stehen und erwärmt dann 2 Stdn. auf 120°. Die anschließende Fraktionierung ergibt 30 g II vom Sdp._{0.05} 72° und n_D^{20} 1.4485.

24.6 g α -Methyl- β -äthoxy- β -trimethylsilyloxy-acrylsäureäthylester (aus Natrium-Methyl-malonsäurediäthylester und Trimethylchlorsilan; Sdp._{0.01} 56°, n_D^{20} 1.4485) und 12 g Valerylchlorid läßt man 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Anschließend wird bei Normaldruck das gebildete Trimethylchlorsilan abdestilliert und der Rückstand rektifiziert. Man erhält 21 g III vom Sdp._{0.01} 71° und n_D^{25} 1.4328.
Ber. C 60.44 H 8.58; Gef. C 60.55 H 8.53

Man läßt eine Mischung aus 23.2 g β -Äthoxy- β -trimethylsilyloxy-acrylsäureäthylester und 10.2 g Acetanhydrid 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Anschließend destilliert man bei Normaldruck den Essigsäure-trimethylsilylester ab und erhält beim Fraktionieren 10 g IV vom Sdp._{0.01} 65° und n_D^{20} 1.4450.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma E.Merck AG, Darmstadt, für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1) III: Monatshefte für Chemie, im Druck
- 2) H.Henecka in E.Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd.8, Sauerstoffverbindungen III, S.491, 611, 616. Georg Thieme Verlag Stuttgart (1952)