

β-POLYCARBONYLVERBINDUNGEN IV <sup>1)</sup>

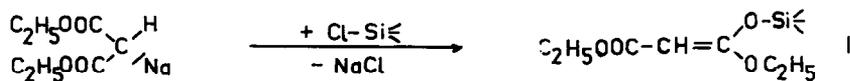
Acyl-malonester durch Acylierung von Äthoxycarbonyl-keten-(äthyl-trimethylsilyl)-acetalen

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

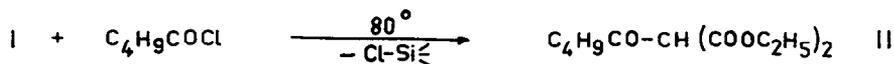
(Received in Germany 7 August 1967)

Acyl-malonstäreester - wichtige Zwischenprodukte der organischen Synthese zur Gewinnung von β-Ketoestern und Methylketonen <sup>2)</sup> - 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 <sup>1)</sup>, 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- $\alpha$ -Alkyl-malonstürestern ergeben sinngemäß in guter Ausbeute Acyl-alkyl-malonstüester.

Tabelle I

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

R = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>      -Si $\zeta$  = -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

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

0.2 Mole salz- und lösungsmittelfreies Valeriansstü-äthylkohlenstü-anhydrid und 46.6 g  $\beta$ -Äthoxy- $\beta$ -trimethylsilyloxy-acrylstüdieäthylester läßt man 12 Stdn. bei 20° stehen und erwärmt dann 2 Stdn. auf 120°. Die anschließende Fraktionierung ergibt 30 g II vom Sdp.<sub>0.05</sub> 72° und  $n_D^{20}$  1.4485.

24.6 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -trimethylsilyloxy-acrylsäureäthylester (aus Natrium-Methyl-malonsäurediäthylester und Trimethylchlorsilan; Sdp.<sub>0.01</sub> 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.<sub>0.01</sub> 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  $\beta$ -Äthoxy- $\beta$ -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.<sub>0.01</sub> 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)