

ESTER AUS STERISCH GEHINDERTEN GRIGNARD-VERBINDUNGEN
UND "OXIDIERENDEN" ALDEHYDEN

Anton Rieker⁺), Yasuo Butsugan⁺⁾⁺⁺) und Mamoru Shimizu⁺⁺⁾)

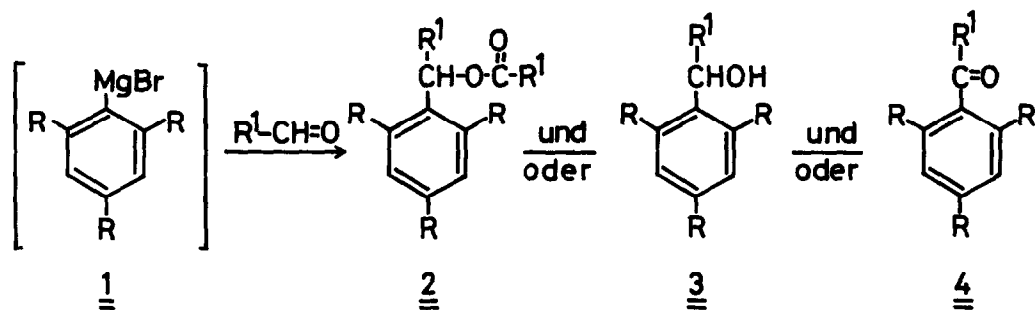
Chemisches Institut der Universität, Tübingen (BRD)⁺)

Department of Synthetic Chemistry, Nagoya Institute of Technology
Nagoya (Japan)⁺⁺⁾)

(Received in Germany 10 April 1971; received in UK for publication 21 April 1971)

Die Grignard-Reaktion mit Aldehyden ist wohlbekannt: es entstehen Carbinole bzw. Ketone (1a), eine Esterbildung ist nie beobachtet worden. Es gelang uns nun, aus sterisch gehinderten, aromatischen Grignard-Verbindungen mit Aldehyden Ester zu erhalten.

Fügt man nämlich zur Lösung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenylmagnesiumbromid [1, $R=C(CH_3)_3$]- aus 2.4.6-Tri-tert.-butyl-brombenzol und Mg in THF wie üblich bereitet - unter trockenem Stickstoff mindestens 3 Äquivv. frisch dest. Benzaldehyds, dann erhält man nicht das Carbinol 3a, sondern 55% des Esters 2a. Formaldehyd

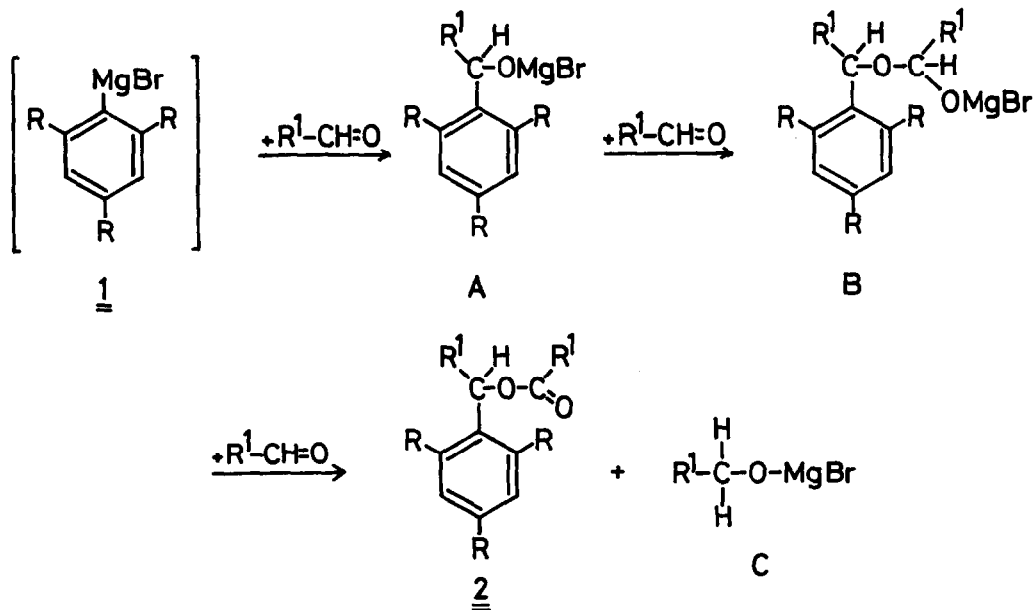


- | | |
|--|--|
| <u>a</u> : R = C(CH ₃) ₃ , | R ¹ = C ₆ H ₅ |
| <u>b</u> : R = C(CH ₃) ₃ , | R ¹ = CH ₃ |
| <u>c</u> : R = C(CH ₃) ₃ , | R ¹ = H |
| <u>d</u> : R = CH(CH ₃) ₂ , | R ¹ = C ₆ H ₅ |
| <u>e</u> : R = C ₂ H ₅ , | R ¹ = C ₆ H ₅ |
| <u>f</u> : R = CH ₃ , | R ¹ = C ₆ H ₅ |
| <u>g</u> : R = H , | R ¹ = C ₆ H ₅ |

liefert so in 71proz. Ausbeute ein Gemisch des Esters 2c und des Carbinols 3c, das sich durch fraktionierte Kristallisation in 2c und 3c (2) (Reinausbeuten: 29 bzw. 5%) trennen läßt. Der Ester 2c kann alkalisch zu 3c hydrolysiert werden. Verwendet man dagegen Acetaldehyd, selbst in großem Überschuß, dann kann kein Ester 2b, sondern nur das Carbinol 3b (24%) und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-styrol (3%) isoliert werden. Vermutlich ist letzteres aus dem Carbinol durch Dehydratisierung entstanden.

Diese Reaktion ist nicht auf die Anwesenheit von tert.-Butylgruppen in der Grignard-Verbindung beschränkt. So erhält man auch bei der Einwirkung von 3 Äquiv. Benzaldehyd auf die Grignard-Komplexe 1 mit $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ die Ester 2d, e, f in Ausbeuten zwischen 52 und 42 % d. Th. Die isolierten Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt; sie zeigen die erwarteten Analysenwerte.

Bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid (1, $R = \text{H}$) mit 2 oder 3 Äquiv. Benzaldehyd läßt sich der Ester 2g nicht mehr erhalten, vielmehr entsteht nur ein Gemisch aus Benzophenon 4g und Benzhydrol 3g, wie bereits beschrieben (1b). Der Ablauf der Esterbildung kann wie folgt formuliert werden:



Die Grignard-Verbindung 1 addiert sich an die Carbonylgruppe des Aldehyds zu A, das mit einem 2. Äquiv. Aldehyd zum Halbacetal-Salz B weiter reagiert. Letzteres ergibt dann mit einem 3. Äquiv. Aldehyd im Sinne einer Oppenauer-Reaktion den Ester 2. Damit würde verständlich, daß nur "oxidierende" Aldehyde, d.h. solche, die auch die Cannizzaro-Reaktion eingehen, den Ester 2 liefern.

Weitere Konsequenzen aus diesen Vorstellungen sind:

- 1.) Beim letzten Reaktionsschritt sollte 1 Äquiv. des entsprechenden Alkohols entstehen (durch Hydrolyse von C). Im Falle des Benzaldehyds läßt sich in der Tat Benzylalkohol nachweisen.
- 2.) Verwendet man nur 2 Äquiv. eines "oxidierenden" Aldehyds, dann sollte die Reaktion auf der Stufe B stehen bleiben, d.h. nach Hydrolyse das Carbinol 3 und 1 Äquiv. Aldehyd zurück ergeben, während mit 1 Äquiv. Aldehyd nur Carbinol entstehen dürfte. Natürlich ist wegen der möglichen Gleichgewichts-Natur der Reaktionen auch in diesem Falle noch mit kleinen Mengen jeweils der übrigen Reaktionsprodukte zu rechnen. Tatsächlich konnten nun bei der Reaktion von 1 [$R = C(CH_3)_3$ oder CH_3] mit 1 Äquiv. Benzaldehyd die Ester 2a bzw. 2f nicht isoliert werden, sondern nur die entsprechenden Carbinole 3. Mit 2 Äquiv. Benzaldehyd reagiert 1 ($R = CH_3$) zu einem Gemisch aus Ester 2f (10%), Keton 4f (34%) und Carbinol 3f (17.4%). Die Ausbeute an 2f ist also erheblich geringer als bei Verwendung von 3 Äquiv. Benzaldehyd.

Die Bildung einer größeren Menge Mesityl-phenylketon 4f in vorstehendem Versuch und von Benzophenon 4a bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit überschüssigem Benzaldehyd (s.oben) gibt nun einen Hinweis auf die Rolle der Reste R für die Esterbildung: Offenbar wandelt der überschüssige Aldehyd das erst gebildete A bei kleinem R (z.B. H, CH_3) durch Oppenauer-Reaktion zu einem Teil direkt in das Keton 4 um. Für $R = CH(CH_3)_2$ oder besonders $C(CH_3)_3$ ist der hierfür nötige cyclische Übergangszustand (3) sterisch nicht mehr leicht auszubilden, daher addiert sich hier zunächst ein weiteres Molekül Aldehyd zu B, das dann erst der Oppenauer-Oxidation zugänglich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit Personalmitteln (Y.B.) und Sachbeihilfen.

Literaturverzeichnis

- (1) M.S.Kharasch und O.Reinmuth, "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", Prentice-Hall, New York, 1954, a) S.138; b) S.274.
- (2) E.F.Betts und L.R.C.Barclay, Canad. J. Chem. 33, 1768 (1955).
- (3) E.Müller, "Neuere Anschauungen der organischen Chemie", Springer-Verlag, Berlin, 1957, S.253.

Tabelle

Verbindung	Schmp. [°C] Nr.	IR-Spektrum (KBr) [cm ⁻¹]	NMR-Spektrum (CDCl ₃) [δ ppm/TMS]
	104-106	772 877 888 960 1216 1240 1361 1392 1475 1598 1623	1.33(9H,s); 1.42(18H,s); 5.03(1H,q, J=18 Hz, J=2.4 Hz); 5.43(1H,q, J=11 Hz, J=2.4 Hz); 7.27(1H,q, J=18 Hz, J=11 Hz); 7.42(2H,s)
	107-109 <u>3a</u>	698 718 881 1017 1367 1605 3450	1.37(27H,s ^a); 2.32(1H,s); 6.92(1H,s ^a); 7.19(5H,s); 7.56(2H,s ^a)
	114-116 <u>3b</u>	778 880 909 1057 1082 1365 1415 1605 3450	1.37(9H,s); 1.55(18H,s); 1.61(3H,d, J=7 Hz); 1.78 (1H,s); 5.94(1H,q, J=7 Hz); 7.46(2H,s)
	174-175 <u>3c</u>	708 781 810 880 993 1363 1478 1602 3580	b) 1.30(9H,s); 1.50(18H,s); 5.00(2H,d, J=5 Hz); 7.30 (2H,s)
	147-149 <u>2a</u>	696 717 955 1026 1071 1096 1271 1363 1449 1605 1712	1.44(9H,s); 1.36, 1.55(18H ^a); 6.8-7.4(10H,m ^a); 8.15-8.4 (2H,m); 8.48(1H,s)
	99-100 <u>2c</u>	771 837 883 918 1152 1182 1366 1479 1605 1713 1721	1.31(9H,s); 1.45(18H,s); 5.69(2H,d, J=2 Hz); 7.46 (2H,s); 8.09(1H,d, J=2 Hz)
	130-131.5 <u>2d</u>	705 729 880 959 1090 1265 1442 1600 1718	b) 0.9-1.4(18H,m); 2.85(1H, m); 3.44(2H,m); 6.93(2H,s); 7.14(5H,m); 7.3-7.5(3H,m); 7.77(1H,s); 8.0-8.2(2H,m)
	Ö1 <u>2e</u>	c) 710 730 1105 1270 1448 1603 1720	b) 1.08(6H,t, J=7 Hz); 1.22 (3H,t, J=7 Hz); 2.3-3.1 (6H,m); 6.82(2H,s); 7.13 (5H,s); 7.3-7.5(3H,m); 7.60 (1H,s); 7.9-8.2(2H,m)
	93-94 <u>2f</u>	698 707 731 860 1028 1099 1109 1272 1319 1610 1738	2.27(3H,s); 2.38(6H,s); 6.86 (2H,s); 7.27(5H,s); 7.3-7.5 (3H,m); 7.62(1H,s); 8.04-8.3 (2H,m)

a) Infolge gehinderter Rotation verbreitert; darüber werden wir gesondert berichten; b) In CCl₄; c) Auf NaCl-Scheiben.