

CIS/TRANS - ISOMERE BEI DER O - ACYLIERUNG VON β -DICARBONYLVERBINDUNGEN.
EIN BEITRAG ZUR CHEMIE AMBIVALENTER NUCLEOPHILER VERBINDUNGEN.

G. Entenmann

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität Stuttgart, 7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

(Received in Germany 28 August 1975, received in UK for publication 16 October 1975)

Die Anionen acyclischer β -Dicarbonylverbindungen können in der "W"-, "S"- und "U" - Konformation¹⁾ vorliegen. Die Ansichten über die in dipolar aprotischen Lösungsmitteln bevorzugte Form sind kontrovers. Nach H.E.Zaugg und A.D.Schaefer² liegen acyclische Enolate in Dimethylformamid oder Dimethoxyathan in der "U" - Form vor. ¹H-NMR-Untersuchungen von M.E.H.Howden und M.Tyler³⁾ scheinen diese Auffassung zu bestätigen. A.L.Kurts et al.¹⁾ schließen aus der Bildung von trans-Produkten bei der Alkylierung von Na-, K- und Cs-Enolaten des Acetessigsäureathylesters, daß in dipolar aprotischen Lösungsmitteln die "W"-Form bevorzugt reagiert. Andere Autoren^{4,9)} ziehen aus der Produktverteilung bei der Phosphorylierung von Enolaten ebenfalls Schlüsse bezüglich der Struktur dieser Enolate in verschiedenen Lösungsmitteln. Wir berichten hier über Ergebnisse bei der Umsetzung von β -Dicarbonylverbindungen und ihren Natriumsalzen mit Acylierungsmitteln.

Bei der Acylierung der Natriumsalze von β -Dicarbonylverbindungen erhält man Gemische aus O-, C- und bisacylierten Produkten. Die Produktverteilung hängt von den Reaktionsbedingungen und dem Acylierungsmittel ab^{5,6)}. Der Anteil an O-acyliertem Produkt ist meist gering, doch liefert die Acylierung der β -Dicarbonylverbindung selbst in Pyridin gute Ausbeuten an O-acylierter Verbindung⁷⁾. Das ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte cis/trans-Isomerenverhältnis der O-acylierten Produkte wird durch die Arbeitsweise bestimmt (Tabelle 1) : Acylierung der β -Dicarbonylverbindung in Pyridin oder Pyridin/Äther liefert neben cis-Produkt stets mehr oder weniger trans-Isomeres, wobei Acetanhydrid als Acylierungsmittel mehr trans-Verbindung liefert als Acetylchlorid. Bei der Acylierung der Natriumsalze mit Acetylchlorid wird ausschließlich oder in überwiegendem Maße cis-Produkt gefunden. Acyliert man hingegen mit Acetanhydrid, erhält man cis-/trans-Isomerengemische. Diese Ergebnisse zeigen, daß Rückschlüsse von der Stereochemie der Reaktionsprodukte auf die Struktur der Enolate zumindest bei Acylierungsreaktionen unzulässig sind. Die Unterschiede in der Reaktivität von "U" - und "W"-Form gegenüber verschiedenen Elektrophilen dürfen offensichtlich nicht vernachlässigt werden.

Tabelle 1
Acylierung von β -Dicarbonylverbindungen

β -Dicarbonylverbindung	Acylierungs- mittel	Verfahren ⁺⁾	Ausb. ⁺⁺⁾ [%]	<u>cis/trans-</u> Verhältnis
Acetessigsäure - äthylester	CH ₃ COCl	A	20	nur <u>cis</u>
		B	90	1 : 2,3
	(CH ₃ CO) ₂ O	A	33	1 : 1,4
		B	85	1 : 5,3
		C	6	überw. <u>trans</u>
	ClCH ₂ COCl	A	8	nur <u>cis</u>
C		20	1 : 1,0	
α -Methylacetessig- säureäthylester	CH ₃ COCl	A	14	nur <u>cis</u>
		B	42	überw. <u>trans</u>
	(CH ₃ CO) ₂ O	A	33	1 : 1
Benzoylessigsäure- äthylester	CH ₃ COCl	A	11	nur <u>cis</u>
		B	95	nur <u>cis</u>
	(CH ₃ CO) ₂ O	A	8	nur <u>cis</u>
		B	95	nur <u>cis</u>

⁺⁾ Variante A: Eine ca. 0.2 molare Lösung des Natriumsalzes der β -Dicarbonylverbindung in Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung zum Acylierungsmittel getropft. Variante B: Das Acylierungsmittel wird unter Eiskühlung zu einer Mischung aus β -Dicarbonylverbindung und Pyridin getropft. Reaktionszeit 24h^{7,8)}. Variante C: Das Acylierungsmittel wird zu einer Mischung aus β -Dicarbonylverbindung, Pyridin und Äther getropft (1:2:10), Reaktionszeit 24 h.

⁺⁺⁾ Die Ausbeute bezieht sich auf den NMR-spektroskopisch bestimmten Gehalt an O-acyliertem Produkt im Reaktionsgemisch.

Literatur

- 1) A.L.Kurts, A.Macias, I.P.Beletskaya, O.A.Reutov, Tetrahedron Lett. 1971, 3037
- 2) H.E.Zaugg, A.D.Schaefer, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1857 (1965)
- 3) M.E.H.Howden, M.Tyler, Tetrahedron Lett. 1975, 1979
- 4) B.Miller, H.Margulies, T.Drabb jr., R.Wayne, Tetrahedron Lett. 1970, 3801, 3805
- 5) H.O.House, R.A.Auerbach, M.Gall, N.P.Peet, J.Org.Chem. 38, 514 (1973)
- 6) G.Entenmann, in Vorbereitung
- 7) L.Claissen, E.Haase, Ber.Dt.Chem.Ges. 33, 1242 (1900)
- 8) M.Suama, Y.Murata, K.Ichikawa, Nipp.Kagaku Zasshi 91, 162 (1970), C.A. 73, 24604 (1970)
- 9) H.Kolin-Andersen, S.-O.Lawesson, Acta Chem.Scand. B 29, 430 (1975)