

$\alpha$ -tert-ALKYLIERUNG VON CARBONSÄURE-ESTERN

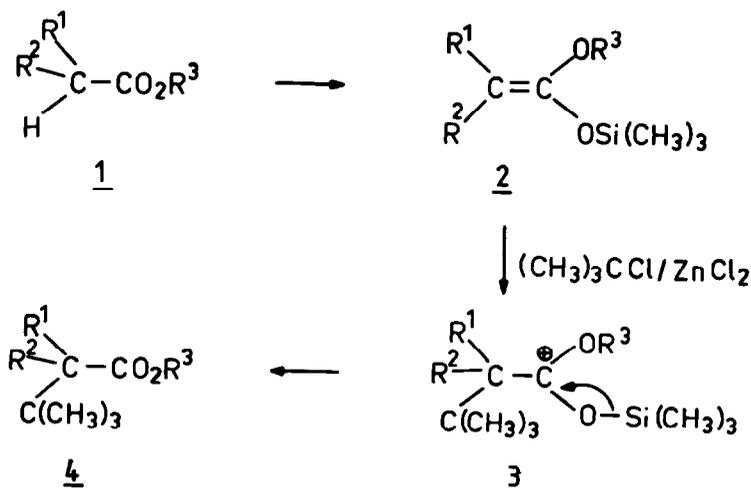
M.T.Reetz\* und K.Schwellnus

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

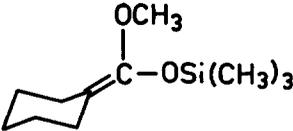
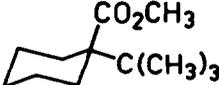
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

(Received in Germany 12 February 1978; received in UK for publication 13 March 1978)

Die  $\alpha$ -Alkylierung von Carbonylverbindungen über die entsprechenden Enolatani-  
onen gehört zu den am häufigsten gebrauchten C-C-Verknüpfungsmethoden, versagt  
jedoch bei der Einführung von tertiären Alkylgruppen<sup>1)</sup>. Kürzlich fanden wir  
eine einfache Lösung dieses klassischen Problems, indem die aus Aldehyden und  
Ketonen leicht zugänglichen Silyl-enolether mit tert-Alkylhalogeniden in Gegen-  
wart von Lewis-Säuren glatt alkyliert wurden<sup>2)</sup>. An dieser Stelle berichten wir,  
daß unsere Methode auch zur tert-Alkylierung von Carbonsäure-estern<sup>3)</sup> angewandt  
werden kann. Setzt man die aus Carbonsäure-estern 1 in einer Stufe dargestell-  
ten Ketenketale 2 mit tert-Butylchlorid und katalytischen Mengen an Zink-  
chlorid (bei Raumtemperatur) um, so erhält man die gewünschten, sonst nur  
schwer zugänglichen,  $\alpha$ -alkylierten Ester<sup>5)</sup> 4 (vgl. Tab. 1):



Tab. 1  $\alpha$ -tert-Butylierung von Carbonsäure-estern

Ketenketal <sup>a)</sup>	Produkt	Ausbeute (% isoliert)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OSi(CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	72
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OSi(CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	66
$\begin{array}{c} \phi \quad \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OSi(CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \phi \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	35
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OSi(CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	71
		47



Rohprodukt, welches i.Vak. fraktioniert wird: 6.1 g (71%) einer farblosen Flüssigkeit.  $Kp_{13}$  53-55°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.93$  (s, 9H), 1.15 (s, 6H), 3.62 (s, 3H).

Danksagung:

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Fußnoten:

- 1) H.O.House, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., W.A.Benjamin, Inc. Menlo Park, California, S. 546, 1972.
- 2) M.T.Reetz und W.F.Maier, Angew.Chem. 90, 50 (1978); Angew.Chem., Int. Ed.Engl. 17, 48 (1978); vgl. T.H.Chan, I.Paterson und J.Pinonnault, Tetrahedron Letters 1977, 4183.
- 3) Bestimmte, in der Enolform vorliegende  $\beta$ -Keto-carbonsäure-alkylester bzw. 1,3-Diketone lassen sich unter Friedel-Crafts-Bedingungen tert-alkylieren, normale Carbonsäure-alkylester oder Ketone jedoch nicht: P.Boldt, H.Militzer, W.Thielecke und L.Schulz, Liebigs Ann.Chem. 718, 101 (1968).
- 4) C.Ainsworth, F.Chen und Y.N.Kuo, J.Organomet.Chem. 46, 59 (1972).
- 5) Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und elementar-analytisch charakterisiert.