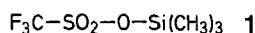


Silylierung von Carbonsäure-estern mit Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (Trimethylsilyl-triflat)

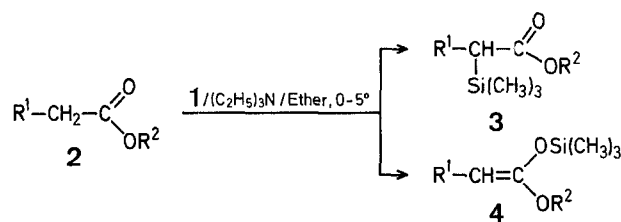
H. EMDE¹, G. SIMCHEN*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Die Reaktionen von Trimethylsilyl-triflat (**1**) mit Carbonyl-Verbindungen hatten zu Trimethylsilyl-enoethern² bzw. Ketten-*O*-trimethylsilyl-*S*-alkyl-monothioacetallen³ geführt.



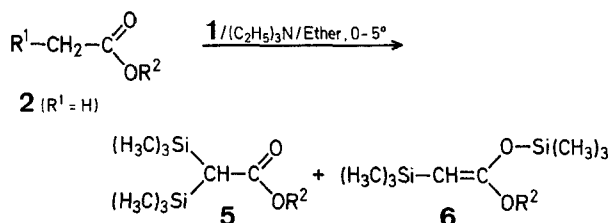
Wir setzten nun Ester aliphatischer Carbonsäuren ein und fanden überraschenderweise, daß diese von **1** in etherischer Lösung bei 0–5° in Gegenwart von Triethylamin zu α -Trimethylsilylcarbonsäure-estern **3** umgesetzt werden.



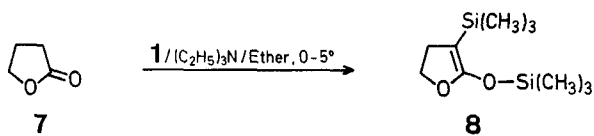
Keten-*O*-alkyl-*O*-trimethylsilyl-acetale **4** entstehen daneben in geringer Menge im Falle größerer Reste R oder elektronenziehender Gruppen im Alkoxyteil. Deren Abtrennung ist in einfacher Weise durch selektive Hydrolyse möglich⁴. Regioselektive Silylierung am Carbonylsauerstoff findet man bei Estern mit –M-Substituenten in der α -Stellung.

Die Synthese α -trimethylsilylierter Carbonsäure-ester gelang bisher durch Reformatzky-Reaktion aus α -Bromocarbonsäure-estern⁵, wie auch durch Umsetzung von Chlorotrimethylsilan mit α -mercurierten Estern⁴. In einigen Fällen führte auch der Einsatz von Lithium-enolaten zum Ziel^{6–9}. Gezielt ließ sich bisher die *O*-Silylierung ausgehend von Ester-enolaten^{10,11,12} oder disubstituierten Malonestern^{12,13} realisieren.

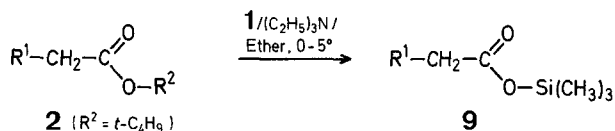
Ester der Essigsäure verhalten sich im allgemeinen insofern abweichend, als bereits bei der Reaktion mit äquimolaren Mengen **1** die Übertragung zweier Silyl-Gruppen zu beobachten ist. Umgesetzt wurde deshalb mit der doppelt molaren Menge **1**, wobei in guten Ausbeuten α,α -Bis-trimethylsilyl-essigsäure-alkylester **5** resultierten. Daneben werden in geringerer Ausbeute die Produkte **6** gebildet, deren Anteil mit zunehmender Größe der Alkoxy-Gruppen abnimmt. Letztere entstehen ausschließlich im Falle elektronenziehender Reste R².



Aus Butyrolacton (**7**) erhält man unter denselben Bedingungen das Derivat **8**.



Die bisherigen Ergebnisse lassen als Primärschritt Silylierung an der Carbonyl-Funktion zu **4** vermuten. In dieselbe Richtung deutet auch die „Umalkylierung“ von *t*-Butyl-estern **2** zu Trimethylsilyl-estern **9** (vgl. auch Lit.¹⁴).



Je nach Nucleophilie und Raumerfüllung der Substituenten im Keten-acetal **4** kann durch noch vorhandenes **1** elektrophile Addition und nachfolgend Austritt der *O*-Trimethylsilyl-Gruppe erfolgen:

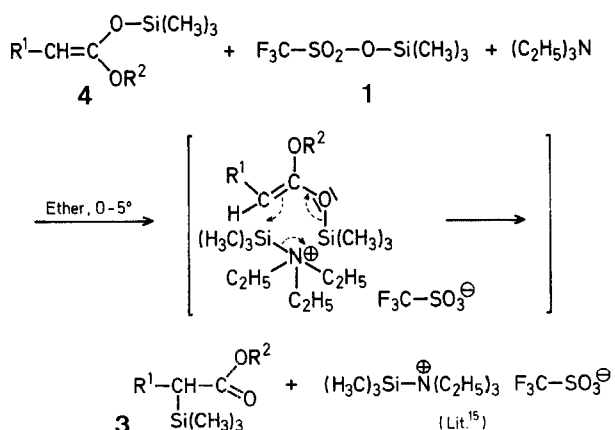
Tabelle. Trimethylsilylierung von Carbonsäure-estern **2** durch Umsetzung mit Trimethylsilyl-triflat (**1**) und Triethylamin in Ether

Produkt/ Produkt- verhältnis	R ¹	R ²	Reak- tions- zeit	Aus- beute [%]	Kp/torr (Lit. Kp/torr)	Brutto- formel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
3a	H	Si(CH ₃) ₃	40 min	42	65°/12	C ₈ H ₂₀ O ₂ Si ₂ (204.4)	1.88 (s, CH ₂); 0.23 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.13 [s, C–Si(CH ₃) ₃]
3b	H	CH ₂ C ₆ H ₅	1 h	63	63°/10 ^{–3}	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si (222.4)	7.40 (s, C ₆ H ₅); 5.10 (s, O–CH ₂); 1.95 (s, CH ₂); 0.19 [s, Si(CH ₃) ₃]
3c/6e 90/10	H	C ₆ H ₅	2 h	58	66°/2.10 ^{–2}	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si [208.3 (3c)]	7.29 (m, C ₆ H ₅); 2.13 (s, CH ₂); 0.23 [Si(CH ₃) ₃]
3d	CH ₃	CH ₃	2 h	59	56°/18 (87–88°/81) ¹⁶	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si (160.3)	3.65 (s, OCH ₃); 2.07 (q, <i>J</i> = 7 Hz, CH); 1.18 (d, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃); 0.08 [s, Si(CH ₃) ₃]
3e	CH ₃	C ₂ H ₅	1.5 h	66	64°/12 (68–69°/13) ⁵	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si (174.3)	4.13 (q, <i>J</i> = 7 Hz, OCH ₂); 2.07 (q, <i>J</i> = 7 Hz, CH); 1.17 (d, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃ –Si); 1.23 (t, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃ –CH ₂ O); 0.08 [s, Si(CH ₃) ₃]
3f	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	2 h	66	70°/15	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si (188.3)	5.03 (sept., <i>J</i> = 7 Hz, OCH); 2.00 [q, <i>J</i> = 7 Hz, H(C(Si)–C)]; 1.27 [d, <i>J</i> = 7 Hz, (CH ₃) ₂ C–]; 1.15 [d, <i>J</i> = 7 Hz, H ₃ C–C(Si)–C]; 0.08 [s, Si(CH ₃) ₃]

Tabelle. (Fortsetzung)

Produkt/ Produkt- verhältnis	R ¹	R ²	Reak- tions- zeit	Aus- beute [%]	Kp/torr (Lit. Kp/torr)	Brutto- formel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
3g/4a 19/81	CH ₃	C ₆ H ₅	2 h	55	73°/0.7	C ₁₃ H ₈ O ₂ Si (222.4)	3g : 7.12 (m, C ₆ H ₅); 2.52 [q, <i>J</i> = 7 Hz, H—C(Si)—C]; 1.20 (d, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃ —C); 0.08 [s, Si(CH ₃) ₃] 4a : 7.12 (m, C ₆ H ₅); 4.03 (m, —HC=); 1.54, 1.50 (d, d, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃ —C); 0.20, 0.13 [s, s, OSi(CH ₃) ₃]
3h/4b 76/24	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	4 h	58	68°/12	C ₉ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (218.5)	3h : 2.01 [q, <i>J</i> = 7 Hz, H—C(Si)—C]; 1.10 (d, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃ —C); 0.23 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.05 [s, C—Si(CH ₃) ₃] 4b : 3.52 (m, HC=); 1.42 (d, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃ —C); 0.17 [s, OSi(CH ₃) ₃]
3i/4c 84/16	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4 h	79	65°/12	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si (188.3)	4.13–3.47 (m, O—CH ₂); 2.1–0.8 (m, breit); 0.18 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.07 [s, C—Si(CH ₃) ₃]
4d	CN	CH ₃	20 min	74	52°/10 ^{−3} (75–76°/0.65) ¹⁷	C ₇ H ₁₃ NO ₂ Si (171.3)	3.72 (s, OCH ₃); 3.63 (s, HC=); 0.33 [s, OSi(CH ₃) ₃]
4e	CN	C ₂ H ₅	10 min	66	54°/5.10 ^{−4}	C ₈ H ₁₅ NO ₂ Si (185.2)	3.95 (q, <i>J</i> = 7 Hz, OCH ₂); 3.68 (s, H—C=); 1.35 (t, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃); 0.30 [s, OSi(CH ₃) ₃]
4f	CH ₂ COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1.5 h	65	74°/10 ^{−3}	C ₁₄ H ₃₀ O ₄ Si ₂ (318.6)	4.38 (s, HC=); 3.77 (q, <i>J</i> = 7 Hz, O—CH ₂); 1.27 (t, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃); 0.22 [s, OSi(CH ₃) ₃]
4g	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	2 h	77	71°/5.10 ^{−3} (67°/10 ^{−3}) ²	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si (236.4)	7.30 (m, C ₆ H ₅); 4.58 (s, HC=); 3.87 (q, <i>J</i> = 7 Hz, OCH ₂); 1.30 (t, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃); 0.30 [s, OSi(CH ₃) ₃]
5a/6a 71/29	H	CH ₃	1.5 h	67	73°/12	C ₉ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (218.4)	5a : 3.60 (s, OCH ₃); 1.63 (s, HC(Si) ₂); 0.13 [s, (CH ₃) ₃ Si—C] 6a : 3.53 (s, OCH ₃); 3.00 (s, H—C=); 0.22 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.07 [s, (CH ₃) ₃ Si—C]
5b/6b 84/16	H	C ₂ H ₅	1 h	69	86°/12	C ₁₀ H ₂₄ O ₂ Si ₂ (232.5)	5b : 4.22 (q, <i>J</i> = 7 Hz, OCH ₂); 1.45 (s, HC(Si) ₂); 1.23 (t, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃); 0.15 [s, (CH ₃) ₃ Si—C] 6b : 3.73 (q, <i>J</i> = 7 Hz, OCH ₂); 2.90 (s, H—C=); 1.31 (t, <i>J</i> = 7 Hz, CH ₃); 0.21 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.05 [s, (CH ₃) ₃ Si—C]
5c/6c 87/13	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	1.5 h	80	93°/12	C ₁₁ H ₂₆ O ₂ Si ₂ (246.5)	5c : 5.02 (sept., <i>J</i> = 7 Hz, OCH); 1.58 [s, HC(Si) ₂]; 1.23 [d, <i>J</i> = 7 Hz, (CH ₃) ₂ C]; 0.15 [s, (CH ₃) ₃ SiC] 6c : 4.27 (sept., OCH); 2.93 (s, HC=); 1.25 (d, (CH ₃) ₂ C); 0.20 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.05 [s, (CH ₃) ₃ SiC]
6d	H	Si(CH ₃) ₃	40 min	61	83°/12	C ₁₁ H ₂₈ O ₂ Si ₃ (276.4)	3.03 (s, HC=); 0.25, 0.18 [s, s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.03 [s, (CH ₃) ₃ SiC]
6e	H	C ₆ H ₅	2 h	61	51°/5.10 ^{−4}	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ Si ₂ (280.5)	7.29 (m, C ₆ H ₅); 3.13 (s, H—C=); 0.30 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.05 [s, (CH ₃) ₃ SiC]
8	—	—	20 min	96	35°/8.10 ^{−3}	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (230.5)	4.23 (t, <i>J</i> = 9 Hz, OCH ₂); 2.57 (t, <i>J</i> = 9 Hz, CH ₂); 0.22 [s, OSi(CH ₃) ₃]; 0.07 [s, (CH ₃) ₃ SiC]

^a Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C ± 0.38%, H ± 0.29%, N ± 0.26%.



2-Trimethylsilyl-ethansäure-trimethylsilylester (3a):

Methode A: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, CaCl₂-Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr legt man Ethansäure-trimethylsilylester (13.2 g, 0.1 mol) vor. Unter Rühren und Einleiten von trockenem Stickstoff tropft man das Reagenz **1** (12.30 g, 0.055 mol) und Triethylamin (5.6 g, 0.055 mol) in absolutem Ether (100 ml) bei 0–8° zu. Man rührt noch 40 min. bei Raumtemperatur, wobei Phasentrennung eintritt. Die etherische Phase wird abgetrennt, der Ether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert; Ausbeute: 4.70 g (42%); Kp 65°/12 torr.

2-Trimethylsilyl-propansäure-methylester (3d):

Methode B: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, CaCl₂-Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr legt man das Reagenz **1** (24.60 g, 0.11 mol) und Triethylamin (11.20 g, 0.11 mol) in absolutem Ether (100 ml) vor. Unter Rühren und Einleiten von trockenem Stickstoff tropft man Propansäure-methylester (8.8 g, 0.10 mol) bei 0–8° zu. Man rührt noch 2 h bei

Raumtemp., trennt die etherische Phase ab, destilliert den Ether ab und fraktioniert den Rückstand; Ausbeute: 9.42 g (59%); Kp 56°/18 torr.

1-Ethoxy-1-trimethylsiloxy-2-phenyl-ethen (4g):

Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung erfolgten nach Methode A mit Phenyllessigsäure-ethylester (8.21 g, 0.05 mol), dem Reagenz **1** (12.30 g, 0.055 mol) und Triethylamin (5.60 g, 0.055 mol) in absoluten Ether (100 ml). Reaktionszeit: 2 h; Ausbeute: 9.10 g (77%); Kp 71°/5·10⁻³ torr.

1,1-Bis-trimethylsiloxy-2-trimethylsilyl-ethen (6d):

Umsetzung und Aufarbeitung erfolgten nach Methode B mit Ethansäure-trimethylsilylester (6.60 g, 0.05 mol), dem Reagenz **1** (24.6 g, 0.11 mol) und Triethylamin (11.20 g, 0.11 mol) in absolutem Ether (100 ml). Reaktionszeit: 40 min; Ausbeute: 8.40 g (61%); Kp 83°/12 torr.

3-Trimethylsilyl-2-trimethylsiloxy-4,5-dihydrofuran (8):

Umsetzung und Aufarbeitung erfolgen nach Methode B mit γ -Butyrolacton (8.60 g, 0.10 mol), dem Reagenz **1** (49.20 g, 0.22 mol) und Triethylamin (22.40 g, 0.22 mol) in absolutem Ether (200 ml). Reaktionszeit: 20 min; Ausbeute: 22.20 g (96%); Kp 35°/8·10⁻³ torr.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Eingang: 30. Juni 1977

- ¹ H. Emde, *Dissertation*, Universität Stuttgart, in Bearbeitung.
- ² G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259.
- ³ G. Simchen, W. West, *Synthesis* **1977**, 247.
- ⁴ I. F. Lutsenko, Yu. I. Bankov, G. S. Burlachenko, B. N. Khasapov, *J. Organomet. Chem.* **5**, 20 (1966).
- ⁵ R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, *J. Org. Chem.* **32**, 3535 (1967).
- ⁶ C. R. Hance, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 994 (1953).
- ⁷ C. R. Krüger, E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **1**, 476 (1964).
- ⁸ M. W. Rathke, D. F. Sullivan, *Synth. Commun.* **3**, 67 (1973).
- ⁹ P. F. Hudrlik, D. Peterson, D. Chou, *Synth. Commun.* **5**, 359 (1975).
- ¹⁰ C. Ainsworth, Yu-Neng Kuo, *J. Organomet. Chem.* **46**, 73 (1972).
- ¹¹ R. E. Ireland, R. H. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5897 (1972).
- ¹² C. Ainsworth, F. Chen, Yu-Neng Kuo, *J. Organomet. Chem.* **46**, 59 (1972).
- ¹³ Yu-Neng Kuo, F. Chen, C. Ainsworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 136.
- ¹⁴ Tse-Lok Ho, G. A. Olah, *Angew. Chem.* **88**, 847 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 774 (1976).
- ¹⁵ H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 636.
- ¹⁶ G. S. Zaitseva, Yu. I. Bankov, T. A. Manukina, I. F. Lutsenko, V. V. Egorov, *Zh. Obshch. Khim.* **45**, 86 (1975); *J. Gen. Chem.* **45**, 78 (1975).
- ¹⁷ P. L. de Benneville, M. J. Hurwitz, L. J. Exner, *J. Org. Chem.* **24**, 873 (1959).