

DIE UMSETZUNG VON ARYLESSIGSÄUREESTERN MIT NATRIUM UND TRIMETHYLCHLORSILAN*

K. RÜHLMANN, H. SEEFLUTH, TH. KIRIAKIDIS UND G. MICHAEL

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (D.D.R.)

H. JANCKE UND H. KRIEGSMANN

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 14. Oktober 1970)

SUMMARY

The reaction of arylacetic acid esters with sodium and trimethylchlorosilane yields (arylmethyl)trimethylsilanes, bis(arylmethyl) ketones, arylketene acetals, and bis(trimethylsiloxy)alkenes. The formation of these products gives evidence for a radical mechanism of the Bouveault-Blanc-reaction. Furthermore it shows that in contrast to the base-catalyzed side-reactions those with a radical mechanism cannot be influenced by the addition of trimethylchlorosilane.

Whereas the bis(trimethylsilyl) phenylketene acetal prepared for comparison from trimethylsilyl phenylacetate is fairly thermostable, the ketene acetal obtained from the ethyl ester of phenylacetic acid is thermally transformed to the ethyl ester of phenyl[α -(trimethylsiloxy)styryl]acetic acid and trimethylethoxysilane according to a mechanism proposed by I. F. Lutsenko.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Arylessigsäureestern mit Natrium und Trimethylchlorosilan führt zur Bildung von (Arylmethyl)trimethylsilanen, Bis(arylmethyl)ketonen, Arylketenacetalen und Bis(trimethylsiloxy)alkenen. Die Entstehung dieser Produkte spricht für einen radikalischen Ablauf der Bouveault-Blanc-Reaktion. Sie zeigt weiterhin, dass im Gegensatz zu den basisch katalysierten Nebenreaktionen, radikalisch ablaufende durch den Zusatz von Trimethylchlorsilan nicht beeinflusst werden können.

Während das zum Vergleich aus Phenylelessigsäure-trimethylsilylester gewonnene Bis(trimethylsilyl)-phenylketenacetal thermisch recht beständig ist, wandelt sich das aus Phenylelessigsäure-äthylester zugängliche Ketenacetal thermisch entsprechend einem von I. F. Lutsenko aufgefundenen Mechanismus in Phenyl[α -(trimethylsiloxy)styryl]essigsäure-äthylester und Trimethyläthoxysilan um.

* 12. Mitteilung über die Umsetzung von Säurederivaten und Halogensilanen mit Alkalimetallen. 11. Mitteilung siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von Carbonsäureestern mit Natrium in inerten Lösungsmitteln führt unter reduktiver C–C-Verknüpfung zu Endiolaten, die zu den entsprechenden Acyloinen hydrolysiert werden können*. Diese von Bouveault und Blanc entdeckte Synthese gibt im allgemeinen gute Ausbeuten. Der vielseitigen Verwendbarkeit der Acyloine wegen besitzt sie einen grossen Wert für die präparative organische Chemie. Ihr Bereich wird jedoch durch Nebenreaktionen eingeschränkt. So erleiden unter den Bedingungen dieser Synthese β -RO-, $-R_2N$ - oder $-RS$ -substituierte Carbonsäureester Eliminierungen und Dicarbonsäureester Dieckmann-Kondensationen. Sowohl die Eliminierungen als auch die Aldol-Kondensationen bedürfen der Katalyse durch die im Verlauf der Bouveault–Blanc-Reaktion entstehenden Alkoholat- bzw. Endiolat-Ionen. Werden diese Anionen durch einen Zusatz von Trimethylchlorsilan abgefangen, können beide Typen von Nebenreaktionen völlig unterdrückt werden³.

Carbonsäureester, die am α -C-Atom mesomeriefähige Substituenten tragen, wie z.B. Arylessigsäureester, geben ebenfalls schlechte Ausbeuten bei der Bouveault–Blanc-Reaktion⁴. Zunächst hatte man angenommen, dass hier wie bei der Umsetzung von Dicarbonsäureestern Claisen-Kondensationen begünstigt sind⁵. Versuche von Van Heyningen zeigten jedoch, dass auch α,α -dialkylsubstituierte Phenylelessigsäureester keine besseren Ausbeuten liefern, obwohl bei ihnen Claisen-Kondensationen ausgeschlossen sind⁶. Die Reaktionsprodukte liessen den Schluss zu, dass die bei der Umsetzung von Arylessigsäureestern auftretenden Nebenreaktionen über radikalische Zwischenstufen ablaufen.

UMSETZUNG VON ARYLESSIGSÄUREESTERN MIT NATRIUM IN GEGENWART VON TRIMETHYLCHLORSILAN

Unsere Untersuchungen sollten nun zeigen, ob auch die radikalisch verlaufenden Nebenreaktionen der Bouveault–Blanc-Kondensation durch den Zusatz von Trimethylchlorsilan beeinflusst werden können. Aus diesem Grunde haben wir Phenyl- und α -Naphthylelessigsäureester mit Natrium und Trimethylchlorsilan umgesetzt. In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse der Umsetzungen mit Phenylelessigsäure-äthyl- und -trimethylsilylester zusammengefasst.

Die in den Tabellen angegebenen Ausbeuten wurden durch destillative und gaschromatographische Untersuchungen ermittelt. Bei den identifizierten Substanzen handelt es sich um die Hauptprodukte der Reaktion.

Die Ausbeute an Bissiloxyalken, ausgehend von Phenylelessigsäureestern ist mit maximal 48% etwa doppelt so hoch wie die von Ruggli nach dem klassischen Bouveault–Blanc-Verfahren erzielte Acyloinausbeute⁴.

Die Umsetzungen des 1-Naphthylelessigsäure-äthylesters gab als einziges isolierbares Produkt (1-Naphthylmethyl)trimethylsilan in ca. 30%iger Ausbeute. Die Isolierung des zu erwartenden Bissiloxyalkens gelang nicht.

* Für Zusammenfassungen siehe ref. 2.

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON PHENYLESSIGSÄUREÄTHYLESTER MIT Natrium UND TRIMETHYLCHLORSILAN

Lösungsm.	Temp. (°C)	Ausbeute (%) an:			
		Benzyl- silan	Dibenzyl- keton	Keten- acetal	Bissiloxy- alken
Äther	36	28	3	8	48
Toluol	36	24	6	2	44
Toluol	110	32	3		22
Tetrahydrofuran	36	63	5	2	
Tetrahydrofuran	64	79			

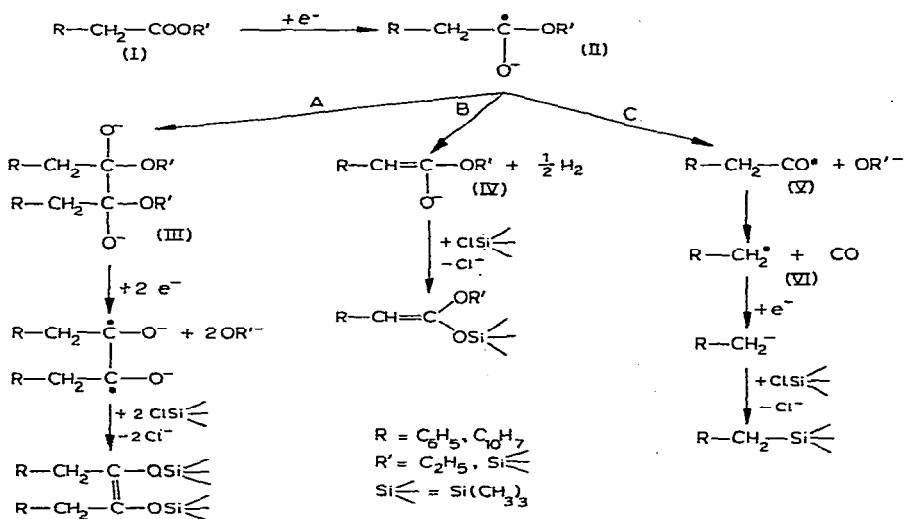
TABELLE 2

UMSETZUNGEN VON PHENYLESSIGSÄURE-TRIMETHYLSILYLESTER MIT Natrium UND TRIMETHYLCHLORSILAN

Lösungsm.	Temp (°C)	Ausbeute (%) an:			
		Benzyl- silan	Dibenzyl- keton	Keten- acetal	Bissiloxy- alken
Äther	36	17	15	15	21
Toluol	36	9	4	2	47
Toluol	110	21		5	15
Tetrahydrofuran	36	70	10	5	3
Tetrahydrofuran	64	64			

SCHEMA 1

DIE UMSETZUNG VON ARYLESSIGSÄUREESTERN MIT Natrium UND TRIMETHYLCHLORSILAN



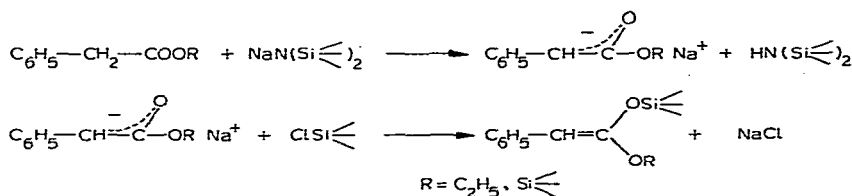
DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Die Entstehung der Reaktionsprodukte lässt sich leicht mit der Annahme deuten, dass der Angriff des Natriums an der Carbonylgruppe des Esters primär zu einem Ketyl (II) führt, das sich durch Dimerisierung (Weg A), H-Abspaltung vom α -C (Weg B) oder durch Decarbonylierung (Weg C) stabilisieren kann. Die Bildung des Dibenzylketons lässt sich zwanglos durch Vereinigung der Radikale (V) und (VI) erklären, die Entstehung des Benzylsilans durch einen weiteren Angriff des Natriums auf Radikal (VI) unter Bildung eines Benzylanions. Die im allgemeinen zu beobachtende Begünstigung der Decarbonylierung (Weg C) durch höhere Temperaturen entspricht den Erwartungen.

Die Ergebnisse unserer Versuche bestätigen, dass bei der Umsetzung von Arylessigsäureestern mit Natrium Radikalreaktionen auftreten. Sie zeigen weiterhin, dass die radikalisch ablaufenden Nebenreaktionen der Bouveault-Blanc-Synthese durch den Zusatz von Trimethylchlorsilan nicht beeinflusst werden können.

SYNTHESE VON KETENACETALEN AUS PHENYLESSIGSÄUREESTERN

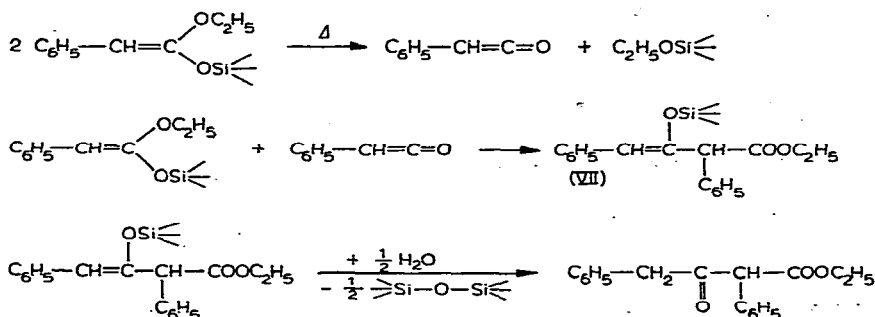
Zur Synthese von Ketenacetalen als Referenzsubstanzen für die gaschromatographischen Untersuchungen sollte die Umsetzung von Phenylelessigsäure-äthyl- und -trimethylsilylester mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Trimethylchlorsilan verwendet werden.



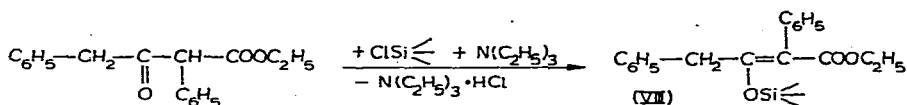
Während das Ketenacetal ausgehend vom Trimethylsilylester der Phenylelessigsäure leicht gewonnen werden konnte, bereitete die Isolierung des Äthyl-trimethylsilyl-phenylketenacetals Schwierigkeiten. Nur bei tiefen Temperaturen und bei schnellem Zutropfen des Amids zum Ester konnte es in reinem Zustand erhalten werden. Seine Hydrolyse mit Alkohol ergab in quantitativer Ausbeute Phenylelessigsäure-äthylester. Auffallend ist seine gegenüber dem Bis(trimethylsilyl)-phenylketenacetal grössere thermische Empfindlichkeit. Beim Versuch der Gaschromatographie und bei längerem Erhitzen laufen offenbar Reaktionen ab, wie sie erstmalig von Lutsenko und Mitarbeitern beschrieben wurden⁷, denn neben Äthoxysilan konnte eine Verbindung isoliert werden, die bei der Hydrolyse in den bekannten 2,4-Diphenylacetessigsäure-äthylester überging.

Das NMR-Spektrum der unbekannten Substanz sprach eindeutig für die in den folgenden Gleichungen für (VII) angegebene Struktur. Deutliche Hinweise gaben die Signale der CH-Protonen, von denen das olefinische bei 4.56 ppm und das Proton am tertiären C bei 5.71 ppm (innerhalb des Äthyl-CH₂-Quartetts) auftritt. Weiterhin wird eine einzige SiCH₃-Absorption gefunden, woraus geschlossen werden kann, dass nur eines der beiden theoretisch denkbaren *cis-trans*-Isomeren gebildet

wurde. Eine Aussage, ob die *cis*- oder die *trans*-Form vorliegt, ist jedoch nicht möglich.



Zum Vergleich wurde 2,4-Diphenylacetessigester mit Triäthylamin und Trimethylchlorsilan umgesetzt. Dabei sollte das zu (VII) isomere (VIII) gebildet werden.



Das Spektrum von (VIII) unterscheidet sich deutlich von dem soeben beschriebenen Spektrum von (VII). Erwartungsgemäss fehlt das Signal des olefinischen CH. Jedoch erscheinen drei Signale oberhalb von 9.8 ppm, die SiCH₃-Gruppen zuzuordnen sind. Da die Substanz gaschromatographischen Untersuchungen zufolge in 92% Reinheit vorlag, können die SiCH₃-Signale nicht von Verunreinigungen stammen. Zur Deutung bieten sich *cis,trans*-Isomere und die Möglichkeit einer langsamen Si-Wanderung von O zum C an.

EXPERIMENTELLES

Umsetzung von Arylessigsäureestern mit Natrium und Trimethylchlorsilan (vgl. Tabelle 1 und 2)

In einem 1-l Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler wird 1 g-Atom Natrium unter Toluol zu Sand zerschlagen. Das Toluol wird abdekantiert, 500 ml trockener Äther und 1 Mol Trimethylchlorsilan zugegeben. Dann werden 0.443 Mol Arylessigsäureester innerhalb 1 Std. so zugetropft, dass der Äther im Sieden bleibt. Danach wird noch 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und destilliert.

Umsetzung von Phenylelessigsäure-äthylester mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Trimethylchlorsilan

Phenylelessigsäure-äthylester (0.227 Mol) und 200 ml trockener Äther werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr auf -78° gekühlt und innerhalb von $\frac{1}{2}$ Std. mit 0.227 Mol Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid, gelöst in 150 ml Äther, versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Natriumenolat aus. Es wird noch 1 Std. bei -78° gerührt. Darauf werden 0.227 Mol Trimethylchlorsilan

in 30 ml Äther innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. zugegeben. Das Gemisch wird noch 1 Std. zum Sieden erhitzt, filtriert und schliesslich destilliert. Es werden 41% *O*-Äthyl-*O*-trimethylsilyl-phenylketenacetal erhalten. Sdp. 75–76°/0.1–0.15 mm, 133–135°/9–10 mm; n_D^{20} 1.5143; d_4^{20} 0.997; IR: 1650 cm^{-1} (C=C). (Gef.: C, 65.91, H, 8.92; Si, 11.89. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ ber.: C, 66.10; H, 8.53; Si, 11.87%.)

Umsetzung von Phenylelessigsäure-trimethylsilylester mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid und Trimethylchlorsilan

Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (0.15 Mol) in 100 ml Äther wird bei –60° innerhalb 3 Std. mit einer Lösung von 0.15 Mol Phenylelessigsäure-trimethylsilylester in 50 ml Äther versetzt. Nach 1 std. Stehen und Temperaturanstieg auf –40° werden 0.15 Mol Trimethylchlorsilan zugetropft. Darauf wird filtriert und destilliert. Es werden 40% Bis(trimethylsilyl)-phenylketenacetal erhalten. Sdp. 115°/2.5 mm; n_D^{20} 1.5018; IR: 1650 cm^{-1} (C=C). (Gef.: C, 59.87; H, 8.47; Si, 21.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 59.95; H, 8.62; Si, 20.02%.)

Thermische Zersetzung des O-Äthyl-O-trimethylsilyl-phenylketenacetals

O-Äthyl-*O*-trimethylsilyl-phenylketenacetal (0.03 Mol) wird in einem 10 ml Kolben 3 Std. im Bad auf 160–185° erhitzt. Während des Erhitzens werden ca. 30% Trimethyläthoxysilan (n_D^{20} 1.3741) in einer Kühlfalle aufgefangen. Die Destillation des Rückstandes ergibt ca. 20% Phenyl[α -(trimethylsiloxy)styryl]essigsäure-äthylester. Sdp. 144–146°/0.02 mm; n_D^{20} 1.5408; d_4^{20} 1.0258; IR: 1596 cm^{-1} (C=C) und 1708 cm^{-1} (C=O).

Umsetzung von 2,4-Diphenylacetessigsäure-äthylester mit Triäthylamin und Trimethylchlorsilan

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 0.038 Mol 2,4-Diphenylacetessigsäure-äthylester mit 0.1 Mol Trimethylchlorsilan und 0.1 Mol Triäthylamin 6 Std. gekocht. Darauf wird filtriert und destilliert. Die Ausbeute beträgt 30% 2,4-Diphenyl-3-(trimethylsiloxy)crotonsäure-äthylester. Sdp. 137–139°/0.01 mm; n_D^{20} 1.5393; d_4^{20} 1.0250; IR: 1596 cm^{-1} (C=C) und 1708 cm^{-1} (C=O). (Gef.: C, 70.16; H, 7.50; Si, 7.50. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$ ber.: C, 71.20; H, 7.27; Si, 7.93%.)

LITERATUR

- 1 K. RÜHLMANN, *Synthesis*, im Druck
- 2 S. M. McELVAIN, *Organic Reactions*, Vol. IV., Wiley, New York, 1949, S. 256; V. PRELOG, *J. Chem. Soc.*, (1950) 420; K. T. FINLEY, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 573; *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 536.
- 3 K. RÜHLMANN, H. SEEFLUTH UND H. BECKER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3820.
- 4 P. RUGGLI UND B. HEGEDÜS, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 1285.
- 5 D. J. CRAM UND H. STEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5691.
- 6 E. VAN HEYNINGEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4861, 77 (1955) 4016.
- 7 G. S. BURLAČENKO, JU. I. BAUKOW UND I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 933.
G. S. BURLAČENKO, JU. I. BAUKOW UND I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 97.