

Über die präparative Nutzung der 1,3-Thiazoliumsalz-katalysierten Acyloin- und Benzoin-Bildung; IV¹. Herstellung von Acyloinen mit funktionellen Gruppen

Hermann STETTER, René Yvonne RAMSCH

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Wir haben gezeigt, daß einfache aliphatische, aromatische, heterocyclische und unsymmetrische Acyloine mit Hilfe von 1,3-Thiazoliumsalz-Katalysatoren hergestellt werden können. In dieser Arbeit zeigen wir, daß auch Aldehyde (**1**) mit funktionellen Gruppen unter Thiazoliumsalz-Katalyse in die entsprechenden Acyloine (**2**) übergeführt werden können. Ein Teil der erhaltenen Acyloine konnte durch Oxidation mit Wismut(III)-oxid in die α -Diketone (**3**) übergeführt werden²; diese Oxidation ließ sich nicht mit den schlecht löslichen Acyloinen **2g, h, i** durchführen. Bei der Oxidation von **2l** konnte kein Diketon isoliert werden.

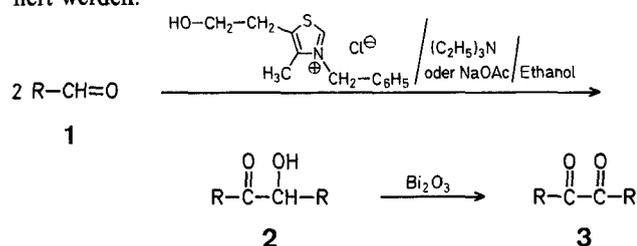


Tabelle 1. Acyloine (**2**)

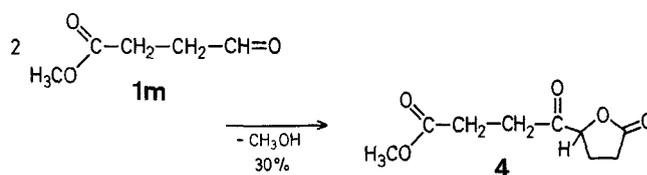
2	R	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]	F bzw. Kp/torr [°C]	Summenformel ^a bzw. Lit.-Daten
a	$H_2C=CH-(CH_2)_8-$	8	74	F: 43–44°	F: 45–47° ^{3,4}
b	$\begin{matrix} H_3C \\ \\ C=CH-CH_2-CH_2-CH-CH_2- \\ \\ H_3C \end{matrix}$	1.5	81	Kp: 140°/0.3	$C_{20}H_{36}O_2$ (308.5)
c		48	68	Kp: 113–116°/0.03	$C_{14}H_{20}O_2$ (220.3)
d		1.5 ^b	62	Kp: 147–149°/0.05	$C_{16}H_{16}O_2$ (240.3)
e		1.5 ^b	78	Kp: 167°/0.01	Kp: 190°/0.7 ⁶
f		48	53 ^c	Kp: 130°/0.1	$C_{18}H_{20}O_2$ (268.4)
g		1.5	85	F: 271–272°	$C_{20}H_{14}N_2O_6$ (378.3)
h		1.5	79	F: 198–200°	$C_{22}H_{18}N_2O_6$ (406.4)
i		1.5	77	F: 101–103°	$C_{24}H_{22}N_2O_6$ (434.4)
j	$C_2H_5O-CH_2-CH_2-$	1.5	58	Kp: 77°/0.08	Kp: 105–107°/1.2 ⁸
k	$\begin{matrix} O \\ \\ C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \\ \\ C_2H_5O \end{matrix}$	1.5	74	Kp: 150°/0.4	$C_{16}H_{28}O_6$ (316.4)
l		1.5	75	Kp: 122–124°/0.01	$C_{12}H_{20}O_6$ (260.3)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.22 ; H, ± 0.21 ; N, ± 0.28 .

^b Die Reaktion wurde durchgeführt mit wasserfreiem Natrium-acetat als Base.

^c Gesamtausbeute: 53%; Ausbeute bezogen auf Umsatz: 78%.

Mit 4-Oxobutansäure-methylester (**1m**) konnte primär kein Acyloin isoliert werden, sondern nur das durch intramolekulare Umesterung aus dem Acyloin entstandene Folgeprodukt 5-Hydroxy-4-oxooctandisäure-1-methylester-8,5-lacton (**4**).



Acyloine (**2**) aus Aldehyden (**1**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler (mit Kaliumhydroxid-Trockenrohr) und mit Gas-Aufleitungsrohr für (trockenen) Stickstoff werden frisch destillierter Aldehyd (0.20 mol), 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid¹⁰ (2.7 g, 0.01 mol) und Triethylamin (6.07 g, 0.06 mol) bzw. wasserfreies Natriumacetat (1.65 g, ~ 0.02 mol) in Ethanol (100 ml) umgesetzt. Es wird für die angegebene Zeit zur Reaktion im schwachen Stickstoff-Strom unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch nach Abkühlen auf Raumtemperatur in Eiswasser (100 ml) gegeben. Bilden sich beim Eingießen feste Produkte, wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol oder Methanol umkristallisiert. Bilden sich keine Feststoffe, wird das Gemisch mit Chloroform (3×75 ml) extrahiert. Die Chloroform-Schicht wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser neutral gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand wird fraktionierend destilliert.

Tabelle 2. *vic*-Diketone (3)

3	Ausbeute [%]	F bzw. Kp/torr [°C]	Summenformel ^a bzw. Lit.-Daten	I.R. (Film) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]
a	74	F: 39–40°	F: 41–43 ^{9,3}	1700	6.1–5.5 (m, 2H, CH=C); 5.2–4.8 (m, 4H, H ₂ C=C–); 2.9–2.3 (m, 4H, CH ₂ –CO); 2.2–1.8 (m, 4H, CH ₂ –C=C); 1.8–1.0 (m, 24H, –CH ₂)
b	83	Kp: 106–107°/0.02	C ₂₀ H ₃₄ O ₂ (306.5)	1706	5.3–4.75 (m, 2H, C–CH). Die restlichen Protonen bilden breite Multipletts und sind unter den gewählten Bedingungen nicht weiter zuzuordnen.
c	76	Kp: 111–113°/0.05	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218.3)	1700	^b
d	36	Kp: 128–132°/0.01	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ (238.2)	1709	7.5–7.1 (m, 10H _{arom}); 3.8–3.4 (m, 4H, CO–CH ₂)
e	59	F: 92–93°	F: 90–91 ⁷	1700	7.3–7.0 (m, 10H _{arom}); 3.1–2.8 (m, 8H, –CH ₂)
f	65	Kp: 105–107°/0.02	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266.3)	1709	7.4–6.6 (m, 10H _{arom}); 4.8–4.2 (m, 2H, –CH); 1.5–1.1 (m, 6H, –CH ₃)
j	49	Kp: 107–108°/10	Kp: 68–69°/0.3 ⁹	1709	3.83–3.63 (t, 4H, CO–CH ₂); 3.5–3.3 (m, 4H, O–CH ₂ –C–CO); 3.1–2.8 (m, 4H, O–CH ₂); 1.25–1.0 (m, 6H, CH ₃)
k	56	Kp: 185–188°/0.4	C ₁₆ H ₂₆ O ₂ (314.4)	1712	4.37–3.90 (q, 4H, CH ₂ –O); 3.0–2.6 (m, 4H, CH ₂ –CO); 2.50–2.1 (m, 4H, CH ₂ –COO); 2.0–1.4 (m, 8H, –CH ₂ –); 1.4–1.1 (t, 8H, CH ₃)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.30 ; H, ± 0.29 .

^b Das ¹H-N.M.R.-Spektrum ließ sich mit der erwarteten Struktur nicht in Einklang bringen, wohingegen die Mikroanalyse und die Eigenschaften der Substanz auf das Vorliegen eines α -Diketons hindeuteten.

vic-Diketone (3) aus Acyloinen (2); allgemeine Arbeitsvorschrift²:

Das Acyloin (0.15 mol) wird in 2-Ethoxyethanol und Essigsäure unter Rühren auf 105 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren wird dann schnell Wismut(III)-oxid (0.05 mol) zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1–1.5 h wird das elementare Wismut heiß abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird in Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert; die organische Phase wird mit viel Wasser neutral gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird fraktionierend destilliert.

5-Hydroxy-4-oxo-octandisäure-1-methylester-8,5-lacton (4):

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Acyloine werden 4-Oxo-butansäuremethylester (23.2 g, 0.2 mol), 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid (2.7 g, 0.01 mol) und Triethylamin (6 g, 0.06 mol) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 1.5 h; Ausbeute: 6.10 g (31); Kp: 151 °C/0.6 torr.

C₉H₁₂O₅ Ber. C 54.05 H 6.04
(200.2) Gef. C 54.31 H 6.05

I.R. (CHCl₃): $\nu = 1779$ (C=O), 1718 cm⁻¹ (O–C=O).

¹H-N.M.R. (CDCl₃): $\delta = 5.00$ – 4.73 (m, 1H, CH), 3.58 (s, 3H, O–CH₃); 3.02 – 2.22 ppm (m, 8H, –CH₂).

Eingang: 5. November 1980

¹ III. Mitteilung: H. Stetter, G. Dämbkes, *Synthesis* **1980**, 309.

² W. Rigby, *J. Chem. Soc.* **1951**, 793.

³ A. Khaliq, *Sci. Res. (Dacca)* **4**, 129 (1967); *C. A.* **68**, 39009 (1968).

⁴ L. Ruzicka, P. A. Plattner, W. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **25**, 604 (1942).

⁵ H. R. Usala, *Diss. Abstr.* **20**, 2570 (1960).

⁶ K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236.

⁷ E. L. Totton, R. C. Freeman, H. Powell, T. L. Yarboro, *J. Org. Chem.* **26**, 343 (1961).

⁸ K. Rühlmann, H. Seefluth, H. Becker, *Chem. Ber.* **100**, 3820 (1967).

⁹ G. Dämbkes, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1979.

¹⁰ H. Stetter, H. Kuhlmann, *Synthesis* **1975**, 379.