

Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden; XXVIII¹. Herstellung von Mono-trimethylsilyl-ethern von Malondialdehyden

Christian REICHARDT*, Cornelia RUST²

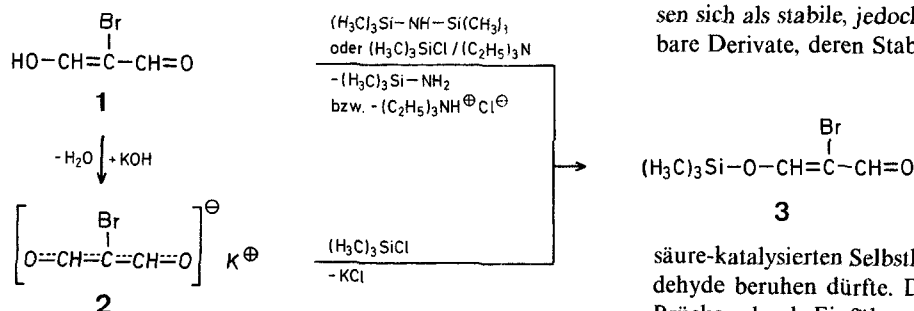
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Substituierte Malondialdehyde und Malondialdehyd selbst sind wertvolle C₃-Synthesebausteine³, die jedoch in freier Form oft wenig stabil und nicht lagerfähig sind. Malondialdehyde werden daher meist in Form ihrer weniger reaktiven Bis[dialkyl]-acetale oder Alkalimetall-salze eingesetzt. Wir haben deshalb nach stabilen, lagerfähigen und trotzdem reaktiven Derivaten der Malondialdehyde gesucht und beschreiben hier die Herstellung *O*-trimethylsilylierter Malondialdehyde.

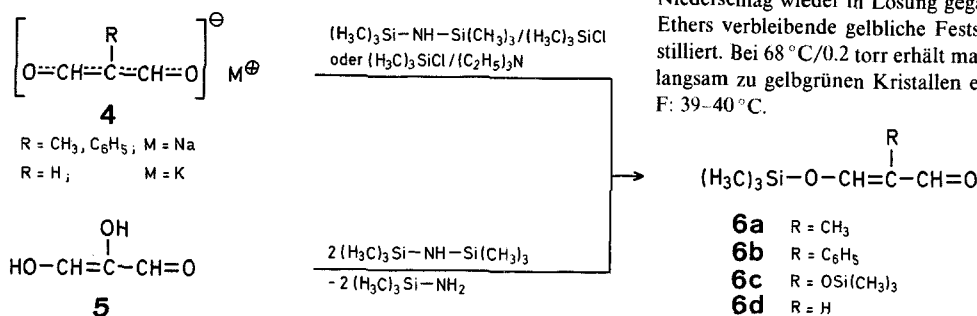
Da Malondialdehyde in Lösung vollständig enolisiert als vinyloge Carbonsäuren vorliegen, sind die für Carbonsäuren ermittelten Silylierungsmethoden anwendbar⁴, von denen drei am Beispiel des Bromomalondialdehyds exemplarisch ausgearbeitet wurden: *O*-Trimethylsilylierung des freien Dialdehyds **1** mit Hexamethyldisilazan oder mit Chlorotrimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin sowie Silylierung des Bromomalondialdehyd-Kaliumsalzes (**2**) mit Chlorotrimethylsilan.

Die zur vollständigen Silylierung mit Hexamethyldisilazan nötige Säure-Katalyse erfolgt durch die aciden Malondialdehyde selbst (z. B. Malondialdehyd⁵: pK_s = 4.65 bei

23 °C). Alle drei Silylierungsmethoden ergaben in Ausbeuten von ~80–90% an 2-Bromo-3-trimethylsiloxyacrolein (**3**) als stabiles aber reaktives Derivat, das vorteilhaft anstelle des freien Bromomalondialdehydes eingesetzt werden kann. Die Reaktion von **3** mit Methanol oder Anilin führt bereits bei Raumtemperatur glatt zum Bromomalondialdehyd zurück bzw. zu dessen Monoanil.



Im Fall der Natriumsalze von Methyl- und Phenylmalondialdehyd (**4**) erwies sich die von Sweeley et al.⁶ empfohlene Silylierung mit einem Gemisch aus Chlorotrimethylsilan und Hexamethyldisilazan als vorteilhaft. Die Silylierung des wenig haltbaren Hydroxymalondialdehydes (**5**) (Triose-Redukton) mit Hexamethyldisilazan in Dichlormethan führte unter zweifacher Substitution zum stabilen 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-acrolein (**6c**). Der in freier Form nur wenige Stunden haltbare Malondialdehyd selbst ließ sich über sein Kaliumsalz mit Chlorotrimethylsilan/Triethylamin in 3-Trimethylsiloxyacrolein (**6d**) überführen, das bei 0 °C unter Feuchtigkeitsausschluß immerhin einige Tage haltbar ist. Versuche, auch Formyl-, Amino- und Phenylazomalondialdehyd in die *O*-Trimethylsilyl-Derivate überzuführen, gelangen bisher nicht.



Die Konstitution der neuen Verbindungen **3** und **6a-d** wurde durch Mikroanalyse, Massen-Spektren, I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren gesichert. Das ¹H-N.M.R.-Spektrum des *trans*-konfigurierten Aldehydes **6d** ist konzentrations- und temperatur-abhängig und mit einer intermolekularen *O*→*O*-Silylgruppen-Wanderung vereinbar.

Die *O*-trimethylsilylierten Malondialdehyde **3** und **6** erweisen sich als stabile, jedoch reaktive und leicht hydrolysierbare Derivate, deren Stabilität auf der Unterdrückung der

säure-katalysierten Selbstkondensation der freien Malondialdehyde beruhen dürfte. Der Wegfall intermolekularer H-Brücken durch Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe erhöht deren Flüchtigkeit, was die gas-chromatographische Untersuchung der silylierten Malondialdehyde ermöglichte. Im Gegensatz zu den Alkalimetall-salzen der Malondialdehyde (**2**, **4**), die wegen ihrer geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln oft in heterogener Phase umgesetzt werden müssen, sind die silylierten Malondialdehyde **3** und **6** in unpolaren Solventien (z. B. Diethylether, Chloroform, Dichlormethan) gut löslich.

2-Bromo-3-trimethylsiloxyacrolein (**3**):

Methode A: Zu einer Suspension von Bromomalondialdehyd⁷ (**1**; 7.6 g, 50 mmol, über P₄O₁₀ getrocknet) in trockenem Diethylether (50 ml) läßt man unter strengem Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von Hexamethyldisilazan (10.5 ml, 50 mmol) in Diethylether (20 ml) langsam unter Rühren bei Raumtemperatur tropfen. Nach 5 h Rühren ist der zwischenzeitlich entstehende, voluminöse weiße Niederschlag wieder in Lösung gegangen. Der nach Abziehen des Ethers verbleibende gelbliche Feststoff wird im Feinvakuum destilliert. Bei 68 °C/0.2 torr erhält man **3** als farblose Flüssigkeit, die langsam zu gelbgrünen Kristallen erstarrt; Ausbeute: 9.6 g (86%); F: 39–40 °C.

Tabelle. 3-Trimethylsiloxyacroleine (**3**, **6**)

Produkt	Ausbeute [%]	F bzw. Kp/torr [°C]	Summenformel ^a (Rel. Molmasse)	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) ^b δ [ppm]
3	86 (A), 81 (B), 61 (C) ^c	39–40 68/0.2	C ₆ H ₁₁ BrO ₂ Si (223.1)	9.16 (s, 1H, CHO); 7.66 (s, 1H, CH–OSi); 0.34 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]
6a	75	67/0.5	C ₇ H ₁₄ O ₂ Si (158.3)	9.25 (s, 1H, CHO); 7.11 (q, 1H, ⁴ J=1.2 Hz, CH–OSi); 1.65 (d, 3H, ⁴ J=1.2 Hz, CH ₃); 0.30 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]
6b	50	100/0.1	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ Si (220.3)	9.44 (s, 1H, CHO); 7.61 (s, 1H, CH–OSi); 7.3–7.6 (m, 5H _{arom}); 0.36 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]
6c	72	56/0.2 127/10	C ₉ H ₂₀ O ₃ Si ₂ (232.4)	8.94 (s, 1H, CHO); 6.61 (s, 1H, CH–OSi); 0.27 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 0.14 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]
6d	67	31/0.3 92/18	C ₆ H ₁₂ O ₂ Si (144.2)	9.36 (d, 1H, ³ J=8.2 Hz, CHO); 7.31 (d, 1H, ³ J=12 Hz, CH–OSi); 5.67 (dd, 1H, ³ J=8.2 und 12 Hz, CH); 0.30 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]

^a Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten gut überein: C, ±0.25; H, ±0.21; Si, ±0.26.

^b Das N.M.R.-Spektrum von **6b** wurde in Aceton-*d*₆ aufgenommen.

^c Methoden A, B, C siehe experimentellen Teil.

Methode B: Chlorotrimethylsilan (10 ml, 80 mmol) und Triethylamin (12 ml, 86 mmol) werden in Diethylether (30 ml) gelöst und das ausgefallene Triethylammonium-chlorid abfiltriert. Das Filtrat läßt man zu einer Suspension von Bromomalondialdehyd⁷ (**1**; 7.6 g, 50 mmol) in Diethylether (50 ml) tropfen. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammonium-chlorid abfiltriert und das Filtrat wie bei Methode A aufgearbeitet; Ausbeute: 9.0 g (81%).

Methode C:

Bromomalondialdehyd-kaliumsalz (2): Bromomalondialdehyd⁷ (**1**; 15.1 g, 100 mmol) wird in 2 normale wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung (50 ml, 100 mmol) eingetragen und pH 9 eingestellt. Die Lösung wird filtriert und am Rotationsverdampfer bei 50 °C/20 torr zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mehrmals mit trockenem Aceton gewaschen und über Phosphor(V)-oxid bei 60 °C/40 torr getrocknet; Ausbeute: 12.6 g (67%).

2-Bromo-3-trimethylsiloxyacrolein (3): Zu einer Suspension des Kaliumsalzes **2** (9.5 g, 50 mmol) in Diethylether (50 ml) läßt man bei Raumtemperatur eine Lösung von Chlorotrimethylsilan (10 ml, 79 mmol) in Diethylether (30 ml) tropfen. Nach 3 h Rühren wird das Kaliumchlorid abfiltriert, das Filtrat im Wasserstrahl-Vakuum eingengt und das als weißes Pulver anfallende **3** bei 25 °C/0.2 torr von Lösungsmittelresten befreit; Ausbeute: 10.0 g (91%).

Reaktionen von 2-Bromo-3-trimethylsiloxyacrolein (**3**):

mit Methanol: Zugabe von Methanol (1 ml, 25 mmol) zu einer Lösung von **3** (0.89 g, 4 mmol) in Diethylether (20 ml) ergibt nach kurzer Zeit kristallinen **Bromomalondialdehyd**; Ausbeute: 0.5 g (83%); F: 150–155 °C (Zers.). [Lit.⁷, F: 155 °C (Zers.).]

mit Anilin: Zugabe einer Lösung von Anilin (0.7 g, 7.5 mmol) in Diethylether (10 ml) zu einer Lösung von **3** (1.68 g, 7.5 mmol) in Diethylether (20 ml) ergibt als gelben Niederschlag das **Monoanil des Bromomalondialdehyds**; Ausbeute: 0.88 g (52%); F: 183–184 °C (Zers.) (aus Ethanol) [Lit.⁸, F: 184 °C (Zers.).]

2-Methyl- (**6a**) bzw. 2-Phenyl-3-trimethylsiloxyacrolein (**6b**):

Zu einer Suspension von getrocknetem (P₄O₁₀) Methylmalondialdehyd-natriumsalz⁹ (2.16 g, 20 mmol) bzw. Phenylmalondialdehyd-natriumsalz⁹ (3.38 g, 20 mmol) in Diethylether (50 ml) läßt man innerhalb von 5 min unter kräftigem Rühren eine Lösung von Chlorotrimethylsilan (5 ml, 40 mmol) und Hexamethyldisilazan (4 ml, 19 mmol) in Diethylether (10 ml) tropfen, wobei leichte Erwärmung auftritt. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Filtrat im Wasserstrahl-Vakuum eingengt und der Rückstand im Feinvakuum destilliert; Ausbeute an **6a**: 2.4 g (75%); bzw. Ausbeute an **6b**: 2.2 g (50%); leicht hydrolysierbare, farblose Flüssigkeiten, die schnell gelb werden. Verbindung **6b** kristallisierte nach einiger Zeit, ein Schmelzpunkt konnte jedoch wegen Zersetzung nicht bestimmt werden.

2,3-Bis[trimethylsiloxy]-acrolein (**6c**):

Zu einer Lösung von frisch sublimiertem (90 °C/0.5 torr) Hydroxymalondialdehyd¹⁰ (**5**; 1.32 g, 15 mmol) in Dichloromethan (40 ml) läßt man eine Lösung von Hexamethyldisilazan (10 ml, 48 mmol) in Dichloromethan (30 ml) tropfen. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat analog zu **6a** bzw. **6b** destillativ aufgearbeitet; Ausbeute: 2.5 g (72%); Kp: 56 °C/0.2 torr.

3-Trimethylsiloxyacrolein (**6d**):

Zu einer gerührten Suspension von getrocknetem (P₄O₁₀) Malondialdehyd-kaliumsalz¹¹ (**4**, R = H, M = K; 6.0 g, ~50 mmol) in Diethylether (30 ml) läßt man bei 0 °C langsam eine Lösung von Chlorotrimethylsilan (15 ml, 118 mmol) und Triethylamin (10 ml, 72 mmol) in Diethylether (50 ml) tropfen. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß analog zu **6a** bzw. **6b** destillativ aufgearbeitet; Ausbeute: 4.6 g (67%). Verbindung **6d** ist eine farblose Flüssigkeit, die schnell gelb wird, sich bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit unter Bildung von Hexamethyldisiloxan und eines roten Polymeren zersetzt und nur im Kühlschrank unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß einige Tage haltbar ist.

Das Massenspektrum von **6d** wurde mit einer gas-chromatographisch gereinigten Probe aufgenommen: Varian Aerograph 1700

(XE-60-Säule, Länge: 1.8 m, Durchmesser: 1/8 Zoll), gekoppelt mit dem Massenspektrometer Varian MAT 711 (70 eV).

M.S.: $m/e = 144$ (M⁺, 7%); 129 (M⁺ – CH₃, 97); 73 [(H₃C)₃Si⁺, 100].

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

Eingang: 17. Juli 1979

* Korrespondenz-Adresse.

¹ XXVII. Mitteilung: C. Reichardt, W. Scheiblein, *Z. Naturforsch.* [b] **33**, 1012 (1978).

² Aus der Diplomarbeit C. Rust, Universität Marburg, 1977.

³ C. Reichardt, K. Halbritter, *Angew. Chem.* **87**, 124 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 86 (1975); in: W. Foerst, *New Synthetic Methods*, Vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, p. 119.

⁴ Neuere Übersicht über die Silylierung organischer Verbindungen: M. V. Kashutina, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii, *Usp. Khim.* **44**, 1620 (1975); *Russ. Chem. Rev.* **44**, 733 (1975).

⁵ T. W. Kwon, B. M. Watts, *J. Food Sci.* **29**, 294 (1964); *C. A.* **61**, 7597 (1964).

⁶ C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita, W. W. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2497 (1963).

⁷ T. V. Protopopova, A. P. Skoldinov, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 3982 (1959); *J. Gen. Chem. USSR* **29**, 3942 (1959); *C. A.* **54**, 20869 (1960).

S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **28**, 3243 (1963).

⁸ W. Dieckmann, L. Platz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 4638 (1904).

⁹ Z. Arnold, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **23**, 452 (1958).

R. C. Moschel, N. J. Leonard, *J. Org. Chem.* **41**, 294 (1976).

¹⁰ B. Eistert, F. Arnemann, F. Haupter, *Chem. Ber.* **88**, 939 (1955).

R. Müller, H. Plieninger, *Chem. Ber.* **92**, 3016 (1959).

¹¹ N. N. Kalinina, V. T. Klimko, T. V. Protopopova, A. P. Skoldinov, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 2146 (1962); *J. Gen. Chem. USSR* **32**, 2116 (1962); *C. A.* **58**, 7825 (1963).