

## Über die präparative Nutzung der 1,3-Thiazoliumsalz-katalysierten Acyloin- und Benzoin-Bildung; III<sup>1</sup>. Eine neue Methode zur Herstellung von substituierten Enol-trimethylsilyl-ethern des 1,2-Cyclopentandions

Hermann STETTER\*, Georg DAMBKES

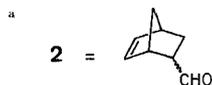
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Wir haben früher gezeigt<sup>1</sup>, daß unsymmetrische Acyloine in präparativ einfacher Weise aus den entsprechenden Aldehyden mit Hilfe der 1,3-Thiazoliumsalz-Katalyse gewonnen werden können. Bei Anwendung dieser Reaktion auf das *exo/endo*-Isomerengemisch der entsprechenden Norbornen-2-carboxaldehyde (**1**) mit einem anderen Aldehyd

(**2**) kann ein Gemisch der isomeren unsymmetrischen Acyloine **3** und **4** erhalten werden. Die 5-Formylnorbornene **1** sind in bekannter Weise durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit 2-Alkenalen zugänglich. Als Katalysator bei der Acyloin-Bildung wird dabei 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid unter Zusatz von Triethylamin eingesetzt. Durch Oxidation der Acyloine mit Wismut(III)-oxid werden die  $\alpha$ -Diketone **5** erhalten, welche bei der Reaktion mit Diethylaminotrimethylsilan in guten Ausbeuten unter Eliminierung von Diethylamin ausschließlich nur die Enol-trimethylsilyl-ether **6** als nahezu farblose Flüssigkeiten liefern. Nur im Fall einer Alkyl-Verzweigung des  $\alpha$ -Diketons in 3-Stellung (**5e**) wird auch der 1-Enol-ether gebildet. Die thermische Spaltung der Enol-ether **6** in einer Quarzröhre bei  $\sim 500^\circ\text{C}$  führt in nahezu quantitativer Reaktion zu den 2-Enol-trimethylsilyl-ethern **7** des substituierten 1,2-Cyclopentandions.

Tabelle 1. Acyloine (**3, 4**) und  $\alpha$ -Diketone (**5**)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Acyloin ( <b>3</b> und <b>4</b> )		$\alpha$ -Diketon ( <b>5</b> )		6,7-Dimethyl-chinoxalin F [ $^\circ\text{C}$ ]
				Ausbeute [%]	Kp [ $^\circ\text{C}$ ]/ torr	Ausbeute [%]	Kp [ $^\circ\text{C}$ ]/ torr	
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	66	71-72/0.4	60	102-104/14	76-78
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	56	76-78/0.4	80	65-66/0.4	87-89
<b>c</b>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	55	85-87/0.4	71	75-76/0.6	73-75
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	29	70-72/0.4	72	58-59/0.6	118-119
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	51	74-76/0.3	63	103-104/12	76
<b>f</b>		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> <sup>a</sup>	H	72	127-130/0.01 (F: 54-56 $^\circ\text{C}$ ) <sup>b</sup>	70	101-103/0.01 (F: 48-49 $^\circ\text{C}$ ) <sup>b</sup>	146-149



<sup>b</sup> Aus Petrolether (Kp: 40-80 $^\circ\text{C}$ ).

Tabelle 2. 5-(1-Oxo-2-trimethylsilyloxy-2-alkenyl)-norbornene (**6**) und 2-Trimethylsilyloxy-2-cyclopentenone (**7**)

	<b>6</b>			<b>7</b>		
	Ausbeute [%]	Kp [ $^\circ\text{C}$ ]/ torr	Summenformel <sup>a</sup>	Ausbeute [%]	Kp [ $^\circ\text{C}$ ]/ torr	Summenformel <sup>a</sup>
<b>a</b>	90	70/0.3	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Si (250.4)	95	81-82/13	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Si (184.3)
<b>b</b>	81	78-80/0.4	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si (264.4)	91	41-42/0.4	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si (198.3)
<b>c</b>	74	84-85/0.3	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si (278.5)	85	59-60/0.3	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (212.4)
<b>d</b>	90	82-84/0.8	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si (264.4)	84	78-80/10	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si (198.3)
<b>e</b>	95 <sup>b</sup>	80-81/0.5	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si (264.4)	91 <sup>d</sup>	40/0.3	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si (198.3)
<b>f</b>	64	97/0.001	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si (314.5)	53 <sup>c</sup>	85-86/11	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Si (182.3)

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C,  $\pm 0.17$ ; H,  $\pm 0.12$ .

<sup>b</sup> Es entsteht ein 2:3-Gemisch der 1- und 2-Enol-silyl-ether.

<sup>c</sup> Zweifache Abspaltung von Cyclopentadien zu

<sup>d</sup> Gesamtausbeute: 57%; Ausbeute bezogen auf Umsatz: 91%.

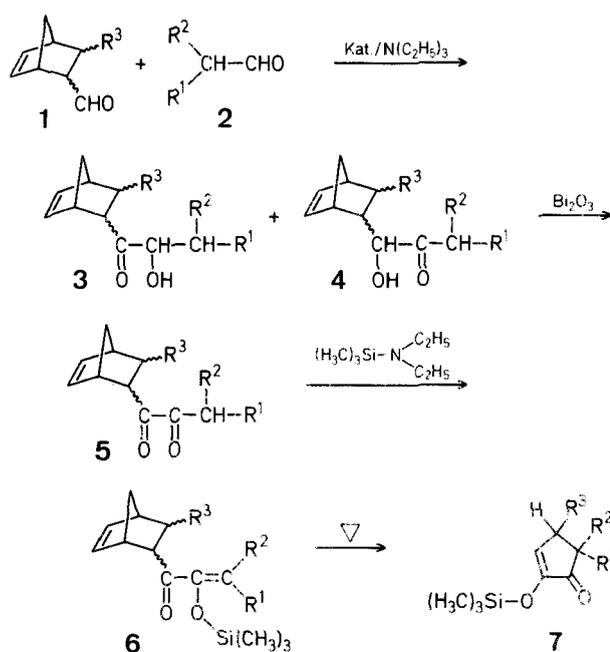
Tabelle 3. Spektrometrische Daten der Verbindungen 5, 6 und 7

	5		6		7	
	I.R. (Film) $\nu_{C=O}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ [ppm]	I.R. (Film) $\nu_{C=O}$ ; $\nu_{C=C}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ [ppm] <sup>a</sup>	I.R. (Film) $\nu_{C=O}$ ; $\nu_{C=C}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ [ppm]
a	1695	6.2-6.5 (m, CH=CH); 3.8-2.5 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 2.1- 1.3 (m, CH <sub>2</sub> ); 1.1 (t, CH <sub>3</sub> )	1670; 1620	6.3-5.8 (m, CH-CH); 3.6-2.7 (m, CH); 2.0-1.3 (m, CH <sub>2</sub> ); 1.8 (d, CH <sub>3</sub> )	1710; 1620	6.5 (t, CH=C); 3.0-1.8 (m, CH-CH <sub>2</sub> ); 1.2 (d, CH <sub>3</sub> ); 0.3 [s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
b	1730, 1700	6.2-5.6 (m, CH-CH); 3.8-1.1 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 1.1- 0.8 (t, CH <sub>3</sub> )	1665; 1620	6.1-5.2 (m, CH-CH); 3.6-1.4 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 1.2- 0.9 (t, CH <sub>3</sub> )	1700; 1620	6.5 (t, CH=C); 2.8-1.3 (m, CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> ); 0.9 (t, CH <sub>3</sub> ); 0.2 [s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
c	1700	6.2-5.6 (m, CH=CH); 3.8-3.5 (q, CH); 3.3-2.5 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 3.3-2.5 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 2.1-0.8 (m, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	1705; 1670, 1625	6.2-5.7 (m, CH-CH); 3.5-2.7 (m, CH); 2.4-2.0 (q, C=C-CH <sub>2</sub> ); 1.8-0.8 (m, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	1710; 1620	6.6-6.5 (t, C-CH); 2.6- 1.9 (m, CH-CH <sub>2</sub> ); 1.6- 0.8 (m, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ); 0.2 [s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
d	1700	6.3-5.7 (m, CH-CH); 3.2-3.0 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 2.0- 1.0 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 1.15 (d, CH <sub>3</sub> ); 0.9 (t, CH <sub>3</sub> )	1680; 1660, 1620	6.3-5.7 (m, CH, CH-CH); 3.2-2.2 (m, CH); 1.75 (d, CH <sub>3</sub> ); 1.9- 1.0 (m, CH, CH <sub>2</sub> ); 0.9 (d, CH <sub>3</sub> )	1710; 1620	6.45 (d, C-CH); 2.5-1.6 (m, CH); 1.1 (d, CH <sub>3</sub> ); 0.22 [s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
e	1690	6.2-5.6 (m, CH-CH); 3.8-3.4 (m, CH); 3.3-2.8 (m, CH); 2.0-1.2 (m, CH <sub>2</sub> ); 1.1 (d, CH <sub>3</sub> )	1680; 1665, 1620	6.2-5.7 (m, CH=CH); 3.4-2.5 (m, CH); 1.8 (d, CH <sub>3</sub> ) <sup>b</sup> ; 1.1 (q, CH <sub>3</sub> ) <sup>c</sup> ; 1.7- 1.0 (m, CH <sub>2</sub> )	1715; 1625	6.45-6.35 (t, C-CH); 2.25 (d, CH <sub>2</sub> ); 1.05 (s, CH <sub>3</sub> ); 0.2 [s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
f	1690	6.2-5.6 (m, CH-CH); 3.8-2.3 (m, CH); 2.1-1.1 (m, CH <sub>2</sub> )	1690; 1680, 1650; 1610	6.2-6.0 (m, CH-CH); 4.2-3.6 (m, CO-CH); 3.3-1.1 (m, CH, CH <sub>2</sub> )	1700; 1650, 1610	6.65 (t, C=CH); 6.1 (s, C=CH <sub>2</sub> ); 5.4 (s, C=CH <sub>2</sub> ); 3.2-3.0 (m, CH <sub>2</sub> ); 0.3 [s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]

<sup>a</sup> Jeweils bei  $\delta=0.2$  ppm [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>b</sup> 2-Enol-trimethylsilyl-ether.

<sup>c</sup> 1-Enol-trimethylsilyl-ether.



säure (0.2 g) wird in einem Kolben mit Rückflußkühler und Trokenrohr 18 h unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 30-40°C gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt durch fraktionierende Destillation; eventuell entstandener Niederschlag wird vorher aus dem Gemisch abfiltriert. Als Vorlauf erhält man bei der Destillation Diethylamin und überschüssiges Diethylaminotrimethylsilan.

#### 2-Trimethylsiloxy-2-cyclopentenone (7); allgemeine Herstellungsverfahren:

Der reine Enol-trimethylsilyl-ether 6 wird in einer Pyrolyse-Apparatur entsprechend den Angaben von Lit.<sup>1</sup> der thermischen Retrospaltung unterworfen. Dazu läßt man das Norbornen-Derivat 6 aus einem Tropftrichter mit einer Geschwindigkeit von 10-12 Tropfen/min in ein senkrecht stehendes, mit Glaskörpern gefülltes Quarzrohr eintropfen. Das Rohr wird durch einen Röhrenofen auf ~ 550°C erhitzt. Als Auffanggefäß dient ein Kolben mit Rückflußkühler, über den die gesamte Apparatur evakuiert wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die bereitgestellten Mittel.

Eingang: 3. Oktober 1979

Die Acyloine 3 und 4 sowie die  $\alpha$ -Diketone 5 werden entsprechend Lit.<sup>1</sup> hergestellt.

#### 5-(1-Oxo-2-trimethylsiloxy-2-alkenyl)-norbornene (6); allgemeine Herstellungsverfahren:

Ein Gemisch von 5-(1,2-Dioxoalkyl)-norbornen (5; 0.2 mol), Diethylaminotrimethylsilan<sup>2</sup> (72.7 g, ~0.5 mol) und *p*-Toluolsulfon-

\* Korrespondenz-Adresse

<sup>1</sup> 2. Mitteilung: H. Stetter, G. Dämbkes, *Synthesis* 1977, 403.

<sup>2</sup> K. Rühlmann, *J. Prakt. Chem.* [4] 9, 315-20 (1959).

<sup>3</sup> H. Stetter, A. Landscheidt, *Chem. Ber.* 112, 1412 (1979).