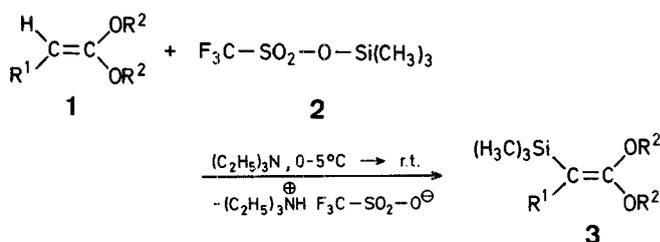


Elektrophile Silylierung aktivierter Alkene; Synthese von 1,1-Dialkoxy-2-trimethylsilylalkenen

Dieter SCHULZ¹, Gerhard SIMCHEN*

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

Die elektrophile Trialkylsilylierung aktivierter Alkene gelang bisher nicht. 1-Trialkylsilylalkene werden im allgemeinen durch Hydrosilylierung von Alkinen oder durch C—Si-Verknüpfung metallierter Alkene hergestellt^{2,3}. Lediglich 1-Alkoxy-1-trialkylsilyloxyalkene können unter anderem in Gegenwart von Trialkylsilyltriflaten zu 2-Trialkylsilylalkansäure-estern umgelagert werden⁴. Wie wir nun fanden, gelingt die elektrophile C-Silylierung von Keten-*O,O*-dialkylacetalen (**1**) mit Trimethylsilyltriflat (**2**) in guten Ausbeuten, wenn die konkurrierende Protodesilylierung durch Umsetzung in Gegenwart eines Überschusses von Triethylamin als Reaktionsmedium zurückgedrängt wird.



Bei Verlängerung der Reaktionszeiten (Tabelle) beobachtet man verstärkt *O*-Silylierung unter Spaltung der Ketenacetale **1**. Als Folgeprodukte dieser Reaktion lassen sich Alkyltrimethylsilylether isolieren.

1,1-Dialkoxy-2-trimethylsilyl-alkene (**3a-i**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Methode A: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetührer und Calciumchlorid-Trockenrohr gibt man unter Rühren zu einer Lösung des Ketenacetals (**1**; 0.025 mol) und Triethylamins (5.56 g, 0.055 mol) in absolutem Ether (50 ml) bei 0–5°C Trimethylsilyltriflat (**2**; 6.11 g, 0.0275 mol) in absolutem Ether (25 ml). Danach rührt man bei Raumtemperatur (Tabelle).

Tabelle. 1,1-Dialkoxy-2-trimethylsilylalkene (**3**) aus 1,1-Dialkoxyalkenen (**1**) und Trimethylsilyltriflat (**2**)

Produkt	R ¹	R ²	Me-thode	Reak-tions-zeit [h]	Aus-beute [%]	Kp [°C]/torr	Summenformel ^a	¹ H-N. M. R. (CDCl ₃) δ [ppm]
3a	H	CH ₃	A	0.5	86	46°/11	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si (160.3)	0.05 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 3.03 (s, 1H, =CH), 3.62 (s, 6H, OCH ₃)
3b	H	C ₂ H ₅	B	6.5	78	61°/9	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si (188.3)	0.06 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 1.22 (t, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 1.27 (t, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 3.00 (s, 1H, =CH); 3.80 (q, 2H, J = 7 Hz, OCH ₂); 3.93 (q, J = 7 Hz, 2H, OCH ₂)
3c	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	A	3	66	91°/10	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si (216.4)	0.08 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 0.98 (t, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 1.00 (t, J = 7 Hz, 3H, CH ₃); 1.42–1.96 (m, 4H, CH ₂); 2.96 (s, 1H, =CH); 3.78 (t, J = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂); 3.86 (t, J = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂)
3d	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	A	16	87	103°/9	C ₁₃ H ₂₈ O ₂ Si (244.5)	0.08 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 1.00 (d, J = 6.5 Hz, 12H, CH ₃); 1.70–2.33 [m, 2H, (H ₃ C) ₂ CH], 2.95 (s, 1H, =CH); 3.57 (d, J = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂); 3.73 (d, 2H, J = 6.5 Hz, OCH ₂)
3e	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	A	0.5	78	71°/0.02	C ₁₁ H ₂₄ O ₄ Si (248.4)	0.06 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 3.06 (s, 1H, =CH); 3.40 (s, 6H, OCH ₃); 3.48–4.22 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂ O)
3f	H	C ₆ H ₅	B	42	54	98°/0.001	C ₁₇ H ₂₀ O ₂ Si (284.4)	0.09 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 4.00 (s, 1H, =CH); 6.93–7.57 (m, 10H _{arom.})
3g	H	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	A	4	34	83°/0.001	C ₁₃ H ₃₀ N ₂ O ₂ Si (274.5)	0.07 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 2.30 [br. s, 12H, N(CH ₃) ₂]; 2.55 (t, J = 6 Hz, 2H, CH ₂ N); 2.63 (t, J = 6 Hz, 2H, CH ₂ N); 3.03 (s, 1H, =CH); 3.87 (t, J = 6 Hz, 2H, OCH ₂); 4.00 (t, J = 6 Hz, 2H, OCH ₂)
3h	CH ₃	C ₂ H ₅	B	68	30	74°/10	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si (202.4)	0.07 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 1.25 (t, J = 7 Hz, 6H, CH ₃); 1.53 (s, 3H, =CCH ₃); 3.70 (q, J = 7 Hz, 2H, OCH ₂); 3.82 (q, J = 7 Hz, 2H, OCH ₂)
3i	Cl	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	B	4	80	96°/0.0001	C ₁₁ H ₂₃ ClO ₄ Si (282.8)	0.18 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 3.42 (br. s, 6H, OCH ₃); 3.50–4.30 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂ O)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein. C ± 0.28; H ± 0.27; N + 0.12; Cl + 0.15.

Methode B: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer, Calciumchlorid-Trockenrohr und Magnetrührer gibt man zum Gemisch aus Ketenacetal (**1**; 0.025 mol) und Triethylamin (25 ml) bei 0–5°C unter Rühren Trimethylsilyltriflat (**2**; 6.11 g, 0.0275 mol). Anschließend rührt man bei Raumtemperatur (Tabelle).

Aufarbeitung: Das bei beiden Methoden in flüssiger Form anfallende Triethylammoniumtriflat wird abgetrennt, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Rohprodukte in *n*-Pentan (25 ml) aufgenommen, wobei sich noch geringe Mengen Triethylammoniumtriflat ölig abscheiden. Nach dessen Abtrennung wird das Pentan im Vakuum abgezogen und die Produkte unter Zugabe einer Spatelspitze Kaliumtriphenylmethanolat fraktionierend destilliert.

Eingang: 18. Mai 1984

* Korrespondenz-Adresse.

¹ D. Schulz, *Dissertation*, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.

² E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.

³ W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin 1983.

⁴ H. Emde, G. Simchen et al., *Synthesis* **1982**, 1.