

## Die Acyloin-Kondensation von 1,2-Diacyloxyethanen; Gezielte Darstellung unsymmetrisch substituierter 1,2-Bis-(trimethylsiloxy)ethene

Klaus Friedrich, Jürgen Häsler und Siegmund Pulst

Freiburg i. Br., Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität

Eingegangen am 5. Mai 1994

Herrn Professor Dr. Christoph Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

### Acyloin Condensation of 1,2-Diacyloxyethanes; Directed Synthesis of Unsymmetrically Substituted 1,2-Bis-(trimethylsiloxy)ethenes

**Abstract.** A synthesis specifically directed to unsymmetrically substituted 1,2-bis-(trimethylsiloxy)ethenes (**2a–d**), precursors of the corresponding acyloins, was accomplished

by intramolecular acyloin condensation of the unsymmetrical 1,2-diacyloxyethanes (**1a–d**) with sodium in toluene/chlorotrimethylsilane.

Durch die Acyloin-Kondensation in der *Rühlmann*'schen Variante unter Zusatz von Trimethylchlorsilan sind 1,2-Bis-(trimethylsiloxy)ethene und aus diesen durch saure Hydrolyse die entsprechenden Acyloine in teilweise sehr guten Ausbeuten zugänglich [1, 2].

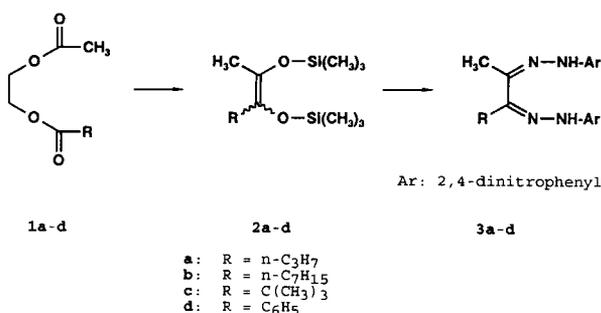
Die Synthese offenkettiger Acyloine liefert nur für die symmetrisch substituierten Vertreter aus zwei Molekülen des gleichen Monocarbonsäureesters günstige Ergebnisse [3, 4].

Wird zur Darstellung unsymmetrischer Acyloine die Reaktion mit äquimolaren Gemischen unterschiedlicher Monocarbonsäureester durchgeführt, so kann sich bei vergleichbarer Reaktivität der Esterfunktionen aus statistischen Gründen höchstens 50 % des gewünschten unsymmetrischen Produkts bilden. Bei den wenigen in der Literatur beschriebenen unsymmetrischen Acyloin-Kondensationen liegen die erzielten Ausbeuten meist noch erheblich niedriger [5, 6].

Zur C-C-Verknüpfung unterschiedlicher Reste ist jedoch eine von Carbonsäureestern ausgehende, mit guten Ausbeuten verlaufende Synthese unsymmetrischer Acyloine interessant, da die  $\alpha$ -Ketol-Funktion sich in vielfältiger Weise synthetisch nutzen läßt [7].

Wie wir fanden, lassen sich unsymmetrisch substituierte 1,2-Bis-(trimethylsiloxy)ethene und damit die entsprechenden unsymmetrischen Acyloine in annehmbaren bis guten Ausbeuten darstellen, wenn man von Diol-estern mit zwei unterschiedlichen Acrylresten ausgeht. Durch die bevorzugt intramolekular ablaufende Reaktion wird eine gezielte Bildung der unsymmetrischen Produkte erreicht.

Wir beschreiben hier die Darstellung der 1,2-Bis(trimethylsiloxy)ethene **2a–d** aus den gemischten Ethylenglykolestern **1a–d**. Letztere sind durch stufenweise Acylierung des Diols, z.B. mit Säurechloriden nach dem *Einhorn*'schen Verfahren [8], gut zugänglich.



Die Ausbeuten (s. Tab. 2) beziehen sich auf die isolierten Bis-(trimethylsiloxy)-ethene und sind nicht optimiert. Zur Charakterisierung von **2a–d** wurden neben <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhältlichen 2,4-Dinitrophenylosazone **3a–d** herangezogen.

Besonders hinzuweisen ist auf das Beispiel **2d**, das die Anwendbarkeit unserer Methode auch auf Benzoesäureester zeigt. Da die herkömmliche Acyloin-Kondensation mit aromatischen Carbonsäurederivaten nur im Fall der Trimethylsilylester brauchbare Ausbeuten an Acyloinen ergibt [2], dürfte das neue Verfahren eine interessante Erweiterung bedeuten.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit dem „Infrared Spectrophotometer 298“, Gaschromatogramme mit dem „Gas Chromatograph F22“ der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Für die NMR-Spektren wurde ein Gerät WM 250 der Fa. Bruker verwendet. Um die Integration der Trimethylsilyloxyprotonen nicht zu verfälschen, wurde bei den Spektren der Bis-(trimethylsilyloxy)-ethene statt Tetramethylsilan der  $\text{CHCl}_3$ -Anteil des Lösungsmittels  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7.24$  ppm) als interner Standard verwendet.

#### 1,2-Diacyloxyethane (1a-d) – Allgemeine Vorschrift: –

Das handelsübliche Ethylenglykolacetat (Merck oder Fluka) enthält nach GC-Analyse nur etwa 50 % Monoacetat neben wechselnden Mengen Diacetat und Ethylenglykol. Es wurde deshalb jeweils der Gehalt an Monoacetat gaschromatographisch bestimmt und bei der Berechnung der Ansätze berücksichtigt. Die nachfolgenden Mengenangaben beziehen sich auf reines Monoacetat ( $\equiv$  2-Acetoxyethanol).

0.30 Mol 2-Acetoxyethanol in 180 ml wasserfreiem Pyridin wurden unter Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung tropfenweise mit 0.30 mol des betreffenden Carbonsäurechlorids versetzt. Anschließend erwärmte man die Mischung für 10 min auf 100°C und rührte dann noch 2 h bei Raumtemperatur. Das Gemisch wurde auf 100 ml Eiswasser gegossen, mit 200 ml conc. Salzsäure angesäuert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Schicht extrahierte man viermal mit je 100 ml Diethylether und wusch die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 50 ml kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Ethers bei Normaldruck wurde der Rückstand im Vakuum über eine 15 cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

#### 1,2-Bis-(trimethylsilyloxy)ethene (2a-d)

##### – Allgemeine Vorschrift: –

In einem 2-l-Mehrhalskolben (Rückflußkühler mit Metall-Kühlschlange) wurden unter Argon 6.9 g (0.3 Grammatome) Natrium in 750 ml wasserfreiem Toluol bei 100°C geschmolzen und mit einem Ultra-Turrax-Rührer fein verteilt (ca. 1–2 min). Nach Abkühlen auf 60–70°C tropfte man unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer ca. 5 % eines Gemisches aus 0.075 mol des betreffenden 1,2-Diacyloxyethans **1a–d** und 38 ml (0.3 mol) Trimethylchlorosilan zu. Beim Aufheizen auf 95–100°C setzte eine heftige Reaktion ein, die meist von Farbwechseln zwischen grün, rot und braun begleitet war. Das restliche Gemisch wurde dann in Portionen von jeweils 5 % so zutropft, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde (ca. 45 min). Dabei mußte nach jeder Zugabe das Einsetzen und Abklingen der Reaktion abgewartet werden, damit die Umsetzung nicht außer Kontrolle geriet. Anschließend wurde noch 3–5 h unter Rückfluß gerührt, abgekühlt und von den ausgeschiedenen Feststoffen abgesaugt, das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Toluol bei möglichst niedriger Temperatur befreit und der Rückstand im Vakuum über eine 15 cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

#### 2,4-Dinitrophenylosazone (3a-d)

##### – Allgemeine Vorschrift: –

5 mmol des 1,2-Bis-(trimethylsilyloxy)alkens (**2a–d**) wurden in 40 ml Ethanol gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 5 g (16.8 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 60 ml 85 % Phosphorsäure und 40 ml Ethanol getropft. Dabei begann sich meist sofort ein gelboranger Niederschlag des Osazons zu bilden. Nach 4–10 h Rückflußkochen ließ man abkühlen, filtrierte und wusch mit wenig kaltem Ethanol. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Ethanol.

### Literatur

- [1] K. Rühlmann, S. Porreda, J. Prakt. Chem. [4] **12** (1960) 18

**Tabelle 1** 1,2-Diacyloxyethane (**1a–d**), Ausbeuten und physikalische Daten

Nr.	Ausb. [%]	Kp[°C]/mm [Lit]:	$n_D$ /°C	$\delta$ -Werte (250 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )		
				$\text{COCH}_3$	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	CO-R
<b>1a</b>	71	97–100/11 [9]: 212	1.4181/24	2.09 (s, 3H)	4.28 (s, 4H)	2.31 (t, 2H) 1.67 (sxt, 2H) 0.95 (t, 3H)
<b>1b</b>	50	148/14	1.4304/25	2.09 (s, 3H)	4.28 (s, 4H)	2.34 (t, 2H) 1.63 (qnt, 2H) 1.40–1.22 (m, 8H) 0.89 (t, 3H)
<b>1c</b>	65	93–98/15	1.4144/23	2.07 (s, 3H)	4.28 (s, 4H)	1.22 (s, 9H)
<b>1d</b>	60	110–111/0.7 [10]: 155/12	1.5052/19.5	2.10 (s, 3H)	4.52 (m, 2H) 4.43 (m, 2H)	8.04 (d, 2H) 7.57 (d, 1H) 7.47 (d, 2H)

**Tabelle 2** 1,2-Bis-(trimethylsiloxy)ethene (**2a-d**) und Osazone (**3a-d**)

Nr.	Ausb. [%]	Kp. [°C]/mm [Lit]:	n <sub>D</sub> /°C [Lit]:	Nr.	Fp [°C] [Lit]:	Ber. C Gef. C	H H	N N
<b>2a</b>	69	86–92/14 [11]: 85–89/5	1.4335/21	<b>3a</b>	240–242 [13]: 243–245	45.57 45.43	3.82 3.92	23.62 22.86
<b>2b</b>	65	98–105/2	1.4386/24	<b>3b</b>	171–172 [14]: 172–173	49.81 49.75	4.94 5.01	21.12 20.75
<b>2c</b>	41 <sup>a)</sup>	86/17	1.4298/26	<b>3c</b>	212–214 [15]: 214–215	46.72 46.13	4.13 3.92	22.94 22.58
<b>2d</b>	74	100–106/2 [12]: 127.2–127.6/10	1.4774/20 [12]: 1.4828/20	<b>3d</b>	255–258 [16]: 256–258	49.61 49.85	3.17 3.36	22.04 21.85

a) : Reinheit des Edukts **1c** nur 85 %.

**Tabelle 3** 1,2-Bis-(trimethylsiloxy)alkene(**2a-d**): <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ =

Nr.	-O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	=C-CH <sub>3</sub>	=C-R
<b>2a</b>	0.05 (m <sub>C</sub> , 18H)	1.60 (s, 3H)	=C-CH <sub>2</sub> :1.80 (t, 2H) -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :1.20 (sext, 2H) -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :0.90 (t, 3H)
<b>2b</b>	0.09 – -0.15 (m, 18H)	1.61 (s, 3H)	C-CH <sub>2</sub> :1.86 (t, 2H) =C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> :1.30 (qnt, 2H) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> :1.18–1.08 (m, 8H) -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> :0.74 (t, 3H)
<b>2c</b>	0.32 – -0.06 (m, 18H)	1.91 (s, 3H)	=C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :1.17 (s, 9H)
<b>2d</b>	0.16 – -0.1 (m, 9H) 0.28 – 0.22 (m, 9H)	1.87 (s, 3H)	7.38 – 7.29 (m, 5H)

- [6] D. E. Ames, G. Hall, B. T. Warren, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2617
- [7] H. Henecka in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. VIII, S. 545, Georg Thieme, Stuttgart 1952
- [8] Lit. [4], S. 262
- [9] M. Simpson, *Liebigs Ann. Chem.* **113** (1860) 117; A.-V. Lourenço, *Ann. Chim.* [3] (1863) **67** 272
- [10] A. J. Daly, W. G. Lowe, US Patent 2454274 (1948) (Celanese Corp.); *Chem. Abstr.* **43** (1949) 1795
- [11] R. Le Goaller, J.-L. Pierre, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 757
- [12] H. Teichmann, V. Prey, *Liebigs Ann. Chem.* **732** (1970) 121
- [13] J. Jadot, N. Doyen, *Bl. Soc. Sci. Liège* **24** (1955) 2; *Chem. Abstr.* **50** (1956) 3993
- [14] I. G. Tishchenko, O. N. Bubel, I. P. Zyat'kov, *Zh. Obsch. Khim.* **33** (1963) 2613; *Chem. Abstr.* **60** (1964) 484
- [15] E. B. Reid, R. B. Fortenbaugh, *J. Org. Chem.* **16** (1951) 33
- [16] R. A. Henry, D. W. Moore, *J. Org. Chem.* **32** (1976) 4145

- [2] K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236
- [3] S. M. McElvain, *Org. Reactions* **4** (1969) 256
- [4] J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, J. M. Nelke, *Org. Reactions* **23** (1976) 259
- [5] J. W. Lynn, J. English Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4284

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. K. Friedrich  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Universität  
Albertstraße 21  
D-79104 Freiburg i.Br., Germany