

zwei Tagen in Form von büschelartigen Kristallen. Man filtrierte alle zwei Tage das kristalline Produkt ab (Rohausbeute 90%). Durch Umkristallisieren aus Chloroform/Essigester entfernte man ausgefallenes (1). Die Trennung von (2) und (3) (Verhältnis 94:6) und Spuren des *trans*-Bis-hydroperoxids gelang säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Merck; Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol 4:1). (2) und (3) bilden farblose Kristalle vom Zers.-P. > 140°C (racemisches (2) vgl. [2a]).

Eingegangen am 14. Mai 1976 [Z 475]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 19943-27-2 / (2): 59685-08-4 / (3): 59643-65-1.

[1] H. Poisel u. U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975), zit. Lit.; P. G. Sammes, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 32, 51 (1975).

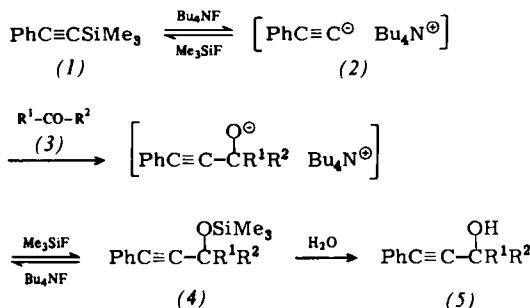
[2] a) E. Öhler, F. Tataruch u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 165 (1973); b) ibid. 106, 396 (1973); c) J. Häusler u. U. Schmidt, ibid. 107, 2804 (1974).

Fluorid-katalysierte Addition von Silylacetylenen an Carbonylverbindungen

Von Eiichi Nakamura und Isao Kuwajima^[*]

Neuere Fortschritte bei der Erzeugung von Tetraalkylammoniumenolaten^[1] haben es ermöglicht, die einzigartige Reaktivität dieser Spezies zu erkennen^[2]. Darüber hinaus können Enole dank dieser Arbeiten ohne Anwendung starker Basen oder starker Säuren synthetisiert werden^[1]. Wir berichten hier über Umsetzungen neuartiger, aus Trimethylsilylacetylenen wie (1) hergestellter Acetylidyde (2) mit Carbonylverbindungen (3). Synthesereaktionen in stark saurer Lösung, bei denen ein Acetylen durch eine Silylgruppe aktiviert wird, sind bekannt^[3]. Die hier mitgeteilte Methode ist das erste Beispiel für eine derartige Verwendung von Silylgruppen unter praktisch neutralen Bedingungen.

Eine katalytische Menge Tetrabutylammoniumfluorid^[2] bewirkt die Addition von 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylenen (1) an Carbonylverbindungen (3), z. B. Aldehyde und aliphatische wie aromatische Ketone. Die Reaktion wird gewöhnlich in THF mit etwa 3 Mol-% des Katalysators durchgeführt und verläuft bei -78 bis +25°C meist glatt und in guten Ausbeuten (Tabelle 1). Die Addukte können entweder in silylierter Form (4) oder nach Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure als Alkohole (5) isoliert werden. α,β -ungesättigte Alkohole verhalten sich uneinheitlich. Während Chalcon (3f) ausschließlich und in guter Ausbeute das Addukt (4f) liefert, reagieren gewöhnliche konjugierte Ketone, z. B. 2-Cyclohexenon, Methylvinylketon, Benzylidenacetone kaum oder gar nicht zu Addukten vom Typ (4). Demnach ist das Acetylid (2) weniger reaktiv als Lithiumphenylacetylid, das auch mit konjugierten Ketonen zufriedenstellende Resultate ergab. Die katalysierte Reaktion verläuft wahrscheinlich wie im Formelschema angegeben^[1].



[*] E. Nakamura und Prof. Dr. I. Kuwajima
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)

Tabelle 1. Tetrabutylammoniumfluorid-katalysierte Reaktion von 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylenen (1) mit Carbonylverbindungen (3). Die Reaktionen wurden in THF bei -20 bis 0°C unter Zusatz von 3 Mol-% des Katalysators durchgeführt.

R ¹	R ²	(4) Ausb. [%]	(5) Ausb. [%]
a	H	Ph	76
b	H	nC ₇ H ₁₅	70
c	H	iBu	84
d	H	CH=CMe(CH ₂) ₂ CH=CMe ₂ [a]	62
e	Ph	Ph	79
f	Ph	CH=CH-Ph	83
g	Ph	Et	72
h		-(CH ₂) ₅ -	87

[a] Citral.

Die Methode lässt sich auch mit anderen Silylacetylenen als (1) anwenden. Beispielsweise reagierte 1-Trimethylsilyl-1-octin bei Raumtemperatur mit Benzophenon in guter Ausbeute zum Addukt.

Kürzlich sind ein allgemeiner Weg zu 1-Aryl-2-trialkylsilylacetylenen^[4] und eine Vorschrift zur Silylierung von Acetylenen in neutrale Lösung^[2] veröffentlicht worden. Die äußerst milden Bedingungen in Kombination mit der Zugänglichkeit der Silylacetylene machen die katalytische Reaktion auch zu einem wertvollen Hilfsmittel der Synthese.

1-(Phenylethynyl)-1-trimethylsiloxy cyclohexan (4h)

Eine Lösung von 287 mg (1.65 mmol) (1) und 147 mg (1.50 mmol) (3h) in 2 ml THF wird bei -20°C mit 14 mg (0.05 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt und nach 5 min auf 0°C erwärmt. Nach 1 h wird die gelbe Reaktionsmischung mit Hexan verdünnt und filtriert. Das nach dem Ein-dampfen verbleibende gelbe Öl wird durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt; Ausbeute 354 mg (87%), Kp = 115–117°C/1.0 Torr.

Eingegangen am 17. Mai 1976 [Z 478]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2170-06-1 / (3a): 100-52-7 / (3b): 124-13-0 / (3c): 590-86-3 / (3d): 5392-40-5 / (3e): 119-61-9 / (3f): 94-41-7 / (3g): 93-55-0 / (3h): 108-94-1 / (4a): 59738-52-2 / (4b): 59738-53-3 / (4d): 59738-54-4 / (4e): 59738-55-5 / (4f): 59738-56-6 / (4h): 59738-57-7 / (5c): 15212-29-0 / (5g): 59738-58-8 / Bu₄NF: 429-41-4.

[1] I. Kuwajima u. E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. 97, 3257 (1975); E. Nakamura, M. Shimizu u. I. Kuwajima, Tetrahedron Lett. 1976, 1699.

[2] E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu u. I. Kuwajima, J. Am. Chem. Soc. 98, 2346 (1976).

[3] L. Birkof, A. Ritter u. H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. 96, 3280 (1963); D. R. M. Walton u. F. Waugh, J. Organomet. Chem. 37, 45 (1972); P. Burgeois, G. Merauli u. R. Calas, ibid. 59, C4 (1973).

[4] R. Oliver u. D. R. M. Walton, Tetrahedron Lett. 1972, 5209.

Selbstkondensation von β -Dialkylaminocrotonaten: eine einstufige N,N-Dialkylanthranilat-Synthese^[**]

Von Roger L. N. Harris, John L. Huppertz und John N. Phillips^[*]

Die Selbstkondensation von Ethyl- β -aminocrotonat in Gegenwart von Phosphoroxidchlorid zum Pyridin (3) ist seit 1901 bekannt^[1]. Ein Schlüsselschritt dieser Reaktion ist der

[*] Dr. R. L. N. Harris, Dr. J. L. Huppertz und Dr. J. N. Phillips
CSIRO, Division of Plant Industry
P.O. Box 1600, Canberra City, A.C.T. (Australien)

[**] Amid-Säurechlorid-Addukte in der organischen Synthese, 7. Mitteilung.
– 6. Mitteilung: Aust. J. Chem., im Druck.