

SYNTHESE VON CYCLISCHEN α -TRIMETHYLSILYLKETONEN

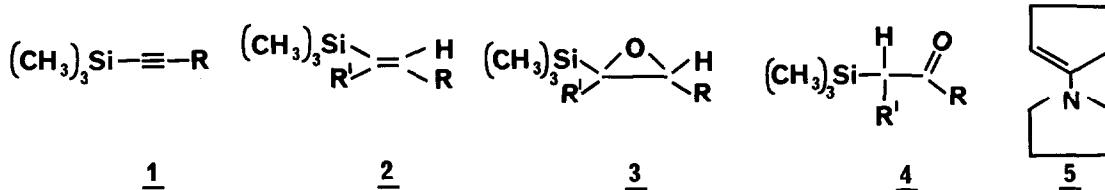
Harald Beißwenger und Michael Hanack*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Lehrstuhl für Organische Chemie II, 7400 Tübingen, Germany

Abstract: Cyclic α -trimethylsilylketones 10 are synthesized from cyclic vinyltrimethylsilanes via the epoxides 8, and the alcohols 9.

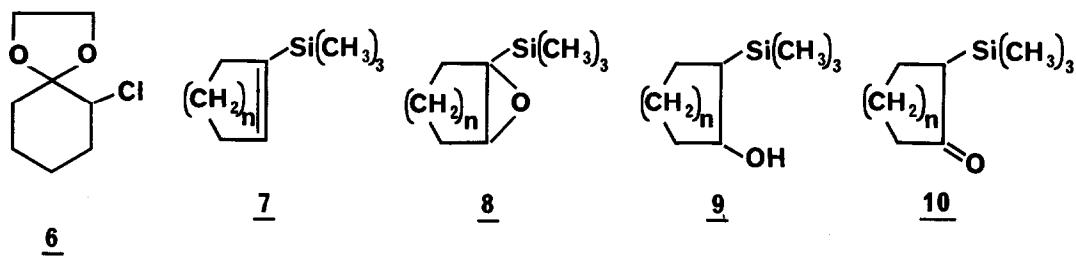
Eine kürzlich von Kuwaijma¹⁾ beschriebene Methode zur Darstellung von cyclischen α -Trialkylsilylketonen veranlaßt uns über ein eigenes einfaches Verfahren zur Gewinnung von cyclischen α -Trimethylsilylketonen 10 zu berichten. Trimethylsilylenolether cyclischer α -Trimethylsilylketone sind über α -Ketodianionen zugänglich²⁾.

Acyclische α -Trimethylsilylketone können ausgehend von Trimethylsilylalkinen 1 über die Vinyltrimethylsilane 2 durch Epoxidierung und Umlagerung der Epoxide 3 in die acyclischen α -Trimethylsilylketone 4 gewonnen werden³⁾⁴⁾. Diese Synthese ist für cyclische α -Trimethylsilylketone 10 nicht anwendbar.



Wir versuchten zunächst cyclische α -Trimethylsilylketone 10 durch Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe in cyclische Ketone, analog zur Einführung einer Alkylgruppe, darzustellen. Dazu sollten einerseits Enamine z.B. 5 direkt mit Chlortrimethylsilan in das entsprechende Trimethylsilylketon 10a überführt werden⁵⁾, zum anderen wurden α -Chlorketale, z.B. 6 in einer Grignard-analogen Reaktion mit Magnesium und Chlortrimethylsilan umgesetzt⁶⁾. Bei beiden Reaktionen konnten die gewünschten Produkte 10 nicht erhalten werden.

Durch Umsetzen der leicht zugänglichen cyclischen Trimethylsilylalkene 7a,b,c⁷⁾ mit m-Chlorperbenzoësäure in Methylenechlorid bei 0°C⁴⁾ konnten die Epoxide 8a,b,c in hohen Ausbeuten erhalten werden. Eine direkte Umlagerung



a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3 , d) n = 4

der Epoxide 8 mit Magnesium-II-bromid zu den Trimethylsilylketonen 10 gelang nicht⁸⁾. Die Epoxide 8a,b,c lassen sich aber mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether bei -10°C zu den Alkoholen 9a,b,c reduzieren⁹⁾. Alle so erhaltenen Alkohole lassen sich mit Chrom-VI-oxid/Pyridin in Methylenchlorid glatt zu den α-Trimethylsilylketonen 10a,b,c oxidieren¹⁰⁾. Man erhält die Ketone 10 in hoher Reinheit, da alle Reaktionsschritte ohne Bildung von Nebenprodukten ablaufen, die Gesamtausbeuten betragen ca. 70%. Die Ketone 10a,b,c können zur weiteren Reinigung im Hochvakuum in eine auf -15°C gekühlte Vorlage umkondensiert werden, sie sind bei niederer Temperatur stabil und können im Kühlschrank längere Zeit aufbewahrt werden. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren sind in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen. Gegenüber den entsprechenden Cycloalkanonen sind in den IR-Spektren von 10a,b,c die ν-CO-Banden um ca. 30 cm⁻¹ nach niederen Wellenzahlen verschoben: 10a: 1725 cm⁻¹; 10b: 1700 cm⁻¹; 10c: 1680 cm⁻¹.

Die Darstellung des α-Trimethylsilylcyclooctanons 10d auf dem angegebenen Wege gelang nicht. Das Epoxid 8d ließ sich, wie schon früher am Cyclooctenepoxid beobachtet¹¹⁾, mit Lithiumaluminiumhydrid nicht zum Alkohol 9d reduzieren.

LITERATUR:

- 1) J.KUWAIJMA, R.TAKEDA, Tetrahedron Lett. 22, 2381 (1981).
- 2) C.J.KOWALSKI, M.L.O'DOWD, M.C.BURKE, K.W.FIELDS, J.Am.Chem.Soc. 102, 5471 (1980).
- 3) M.OBAYASHI, K.UTIMOTO, H.NOZAKI, Tetrahedron Lett. 1977, 1805.
- 4) K.UTIMOTO, H.NOZAKI, Bull.Chem.Soc.Jap. 52, 2646 (1979).
- 5) M.E.KUEHNE, T.GARBACIK, J.Org.Chem. 35, 1555 (1970).
- 6) A.J.ASHE, J.Am.Chem.Soc. 95, 818 (1973).
- 7) G.NAGENDRAPPA, Synthesis 1980, 704.
- 8) M.OBAYASHI, K.UTIMOTO, H.NOZAKI, Tetrahedron Lett. 1977, 1807.
- 9) L.BIRKHOFER, O.SUHL, Silylated Synthons, Topics of Current Chemistry 88, 33 (1980).
- 10) P.F.HUDRLIK, D.PETERSON, J.Am.Chem.Soc. 97, 1464 (1975).
- 11) W. SCHUMACHER, Dissertation Tübingen, 1980.