



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 238 976 A1

4(51) C 07 F 7/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 278 081 3

(22) 01.07.85

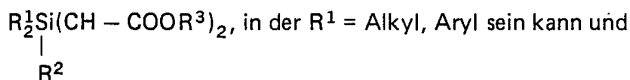
(44) 10.09.86

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD

(72) Tzschach, Alfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Uhlig, Wolfram, Dr. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. Dipl.-Chem.; Klepel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Diorganosilyl(essigsäureestern)

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diorganosilyl(essigsäureestern). Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung dieser Substanzen zu entwickeln, das keine aufwendigen Technologien und umständliche Reaktionsführungen voraussetzt. Das Verfahren zur Herstellung der Diorganosilyl(essigsäureester) der allgemeinen Formel



für R^2 = Me, Et, Pr R^3 = Alkyl, $SiMe_3$ sowie für R^2 = H, Cl, Br R^3 = i-Pr, i-Bu, $SiMe_3$ bedeutet, ist gekennzeichnet dadurch, daß Bis(trifluormethansulfonsäure)diorganosilylester mit Essigsäureestern unter Zusatz eines tertiärenamins in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Diorganosilyldi(essigsäureestern) der allgemeinen Formel $R_2^1Si(CHR^2-COOR^3)_2$, in der $R^1 = \text{Alkyl, Aryl}$ sein kann und für $R^2 = \text{Me, Et, Pr}$, $R^3 = \text{Alkyl, SiMe}_3$ sowie für $R^2 = \text{H, Cl, Br}$, $R^3 = \text{i-Pr, i-Bu, SiMe}_3$ bedeutet, **gekennzeichnet dadurch**, daß Bis(trifluormethansulfonsäure)diorganosilylester mit Essigsäureestern unter Zusatz eines tertiären Amins in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise Ether, umgesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diorganosilyldi(essigsäureestern), die als Zwischenprodukte in der chemischen Synthese von Interesse sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Diorganosilyldi(essigsäuren) und ihre Derivate sind bisher nicht beschrieben. Bekannt sind lediglich Triorganosilylessigsäureester, die durch Umsetzung von metallierten Essigsäureestern mit Triorganohalogensilanen (R. J. Fessenden und J. S. Fessenden, J. Org. Chem. **32**, 3535 (1967); J. R. Gold, L. H. Sommer und F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2874 (1948)) beziehungsweise durch Umsetzung von Essigsäureestern mit Triflaten (H. Emde und G. Simchen, Synthesis **1977**, 867) entstehen.

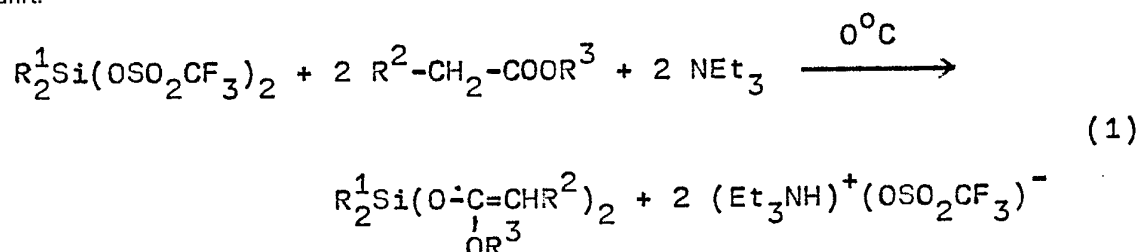
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Diorganosilyli(essigsäureestern) zu entwickeln, das keine aufwendigen Technologien und umständliche Reaktionsführungen voraussetzt.

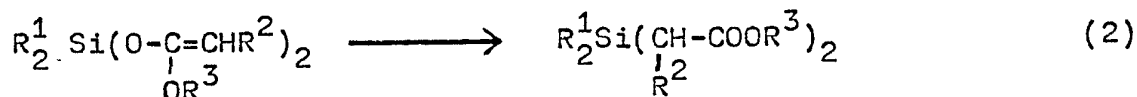
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, ausgehend von einfach zugänglichen Verbindungen die Diorganosilyldi(essigsäureester) in glatter Reaktion zu gewinnen.

Es wurde gefunden, daß Bis(trifluormethansulfonsäure)diorganosilylester mit Essigsäureestern unter Zusatz eines tertiären Amins gemäß Gl. (1) zu Ketenacetalen reagieren. Die Reaktion wird bei 0°C in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise Ether, durchgeführt.



In Abhängigkeit von den Substituenten R^2 und R^3 lagern sich die Ketenacetale gemäß Gl. (2) in die Diorganosilyldi(essigsäureester) um.



$R^1 = \text{Alkyl, Aryl}$

$R^2 = \text{Me, Et, Pr}$

$R^2 = \text{H, Cl, Br}$

$R^3 = \text{Alkyl, SiMe}_3$

$R^3 = \text{i-Pr, i-Bu, SiMe}_3$

Ist R^2 ein Substituent mit +I-Effekt, so kann R^3 ein beliebiger Alkylrest sein. Besitzt R^2 hingegen einen -I-Effekt, so wird ein vollständiger Verlauf der Umlagerung nur erreicht, wenn R^3 ein sterisch anspruchsvoller Substituent ist. Sind R^2 oder R^3 aromatische Reste, so wird keine Umlagerung beobachtet. Die Substituenten R^1 besitzen keinen Einfluß auf die Umlagerung. Die gemäß Gl. (2) erhaltenen Ester sind hellgelbe Flüssigkeiten, die sich mit Ausnahme des Dimethylsilyldi(essigsäureisopropylesters) bei der Vakuumdestillation zersetzen. Aus NMR-Untersuchungen wurde eine Reinheit der Verbindungen von über 90% ermittelt.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Dimethylsilyldi(essigsäure-isopropylester):

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler legt man unter Stickstoffatmosphäre 4,1 g (0,04 mol) Essigsäure-isopropylester in 50 ml absolutem Ether vor. Bei 0°C tropft man eine Mischung aus 7,8 g (0,022 mol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$, 4,4 g (0,044 mol) NEt_3 und 100 ml absolutem Ether zu. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und vier Stunden gerührt. Das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure setzt sich als rotbraunes Öl ab und wird abgetrennt. Man destilliert den Ether ab und fraktioniert im Vakuum.

Kp: 76–78°C/10⁻² Torr

Ausbeute: 61%

Beispiel 2

Phenylmethylsilyldi(propionsäuremethylester):

In einer wie unter 1. beschriebenen Apparatur werden 3,5 g (0,04 mol) Propionsäuremethylester in 50 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C tropft man ein Gemisch aus 9,2 g (0,022 mol) $\text{PhMeSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$, 4,5 g (0,044 mol) NEt_3 und 100 ml Ether zu. Anschließend wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Ammoniumsalzes wird der Ether abdestilliert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Ester wird als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 84%

Beispiel 3

Dimethylsilyldi(chloroessigsäuretrimethylsilylester):

6,7 g (0,04 mol) Chloroessigsäuretrimethylsilylester werden in 50 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C wird ein Gemisch aus 7,8 g (0,022 mol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$, 4,5 g (0,044 mol) NEt_3 und 100 ml Ether zugetropft. Anschließend wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Ammoniumsalz wird abgetrennt, der Ether abdestilliert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Silylester wird als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 83%