

Zur Synthese, Photolyse und Thermolyse von polyfunktionellen Acylsilanen

Doctoral Thesis

Author(s):

Scheller, Markus Ernst

Publication date:

1985

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000351186>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 7896

ZUR SYNTHESE, PHOTOLYSE UND THERMOLYSE

VON POLYFUNKTIONELLEN ACYLSILANEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften

der

EIDGENOSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

MARKUS ERNST SCHELLER

dipl. Chem. ETH

geboren am 12. September 1954

von Adliswil (ZH)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. O. Jeger, Referent

Prof. Dr. D. Seebach, Korreferent



C. KURZFASSUNG

1. Synthese von Acylsilanen

1.1. Das aliphatische Acylsilan 1 wurde in einer konvergenten Synthese durch Reaktion des 1,3-Dithians 16 mit dem Jodid 14 und anschliessender Dethioacetalisierung mit $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ hergestellt.

1.2. Die α,β -ungesättigten Acylsilane (E/Z)-2 wurden in einer konsekutiven Synthese durch Thioacetalisierung der Aldehyde (E/Z)-31, mit Propanedithiol, nachfolgender Silylierung mit (t-Butyl)dimethylchlorsilan und abschliessender Dethioacetalisierung mit $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ hergestellt.

1.3. Die α,β -Cyclopropyl-Acylsilane 4, 5 und 71 wurden aus den Silylallylethern (E/Z)-63 bzw. 73 durch Wittigumlagerung, gefolgt von einer Cyclopropanierung und abschliessender Oxidation mit CrO_3 /Pyridin synthetisiert.

1.4. Die α,β -Epoxy-Acylsilane 6 und 7 wurden durch Epoxydierung der Silylallylalkohole (E/Z)-64 mit t-Butylhydroperoxyd/ $VO(acac)_2$ und anschliessender Oxidation mit CrO_3 /Pyridin erhalten.

2. Photochemische und thermische Umwandlungen

2.1. Bei der n,π^* -Anregung ($\lambda > 347$ nm) des Acylsilans 1 und Methylketons 20 wurde als Hauptprodukt das Dien 92 erhalten, welches unter γ -H-Abstraktion und anschliessender Fragmentierung gebildet wurde. Das andere Teilstück, das Enol 113, wurde durch Einschlebung des Carbens c_2 in die O-H-Bindung zum Enolether 93 abgefangen. Die Bildung von 94 kann als Carbenaddition an die exocyclische Doppelbindung von 1 erklärt werden. Das Acetal 96 ist das Abfangprodukt von c_2 mit dem Silanol 88, welches bei der Bestrahlung von 1 in Gegenwart von 88 als einzige Verbindung entsteht. Im Gegensatz zur Photolyse von 1 wurden bei der Bestrahlung des entsprechenden Methylketons 20 die Cyclobutanoole 101 A-D isoliert, welche durch Ringschluss des Diradikals d_4 gebildet werden. Die Thermolyse von 1 ergab 94 sowie als Hauptprodukt die Enolether (E/Z)-95, die Folgeprodukte des Siloxycarbens c_2 sind. Zur Strukturab-

klärung wurde 94 in 118 übergeführt, wobei unter Sauerstoff zusätzlich das 1,2-Dioxolan-3-ol 124 erhalten wurde. Die zu 124 analoge Verbindung 130 konnte gezielt in einer Elektronen-Transfer-katalysierten Photooxygenierung erhalten werden.

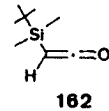
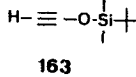
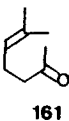
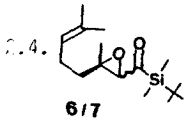
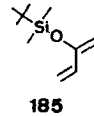
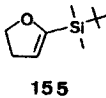
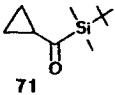
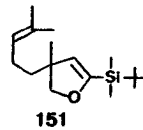
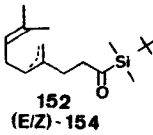
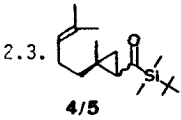
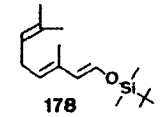
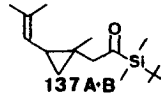
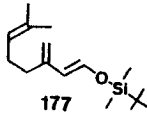
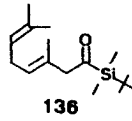
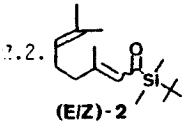
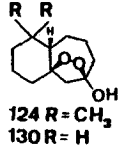
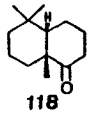
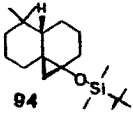
2.2. Bei der Bestrahlung der α,β -ungesättigten Acylsilane (E/Z)-2 ($\lambda > 347$ nm) wurde als Hauptprozess (E/Z)-Isomerisierung beobachtet und als Folgeprodukte einer γ - resp. δ -H-Abstraktion die Acylsilane 136 bzw. 137 A+B erhalten. Bei der Photolyse von (E/Z)-2 in Gegenwart des Silanols 88 tritt im Vergleich mit dem Acylsilan 1 eine viel langsamere Abfangreaktion des Siloxycarbens c₃ ein. Bei der Thermolyse von (E)-2 und (Z)-2 wurden regiospezifisch als einzige Produkte die Dienolether 177 resp. 178 gebildet, welche bei der Photolyse von (E/Z)-2 nicht nachgewiesen werden konnten.

2.3. Bei der Bestrahlung ($\lambda > 347$ nm) sowie bei der Thermolyse der Cyclopropylsilylketone 4 und 5 wurden regiospezifisch die Acylsilane 152 resp. (E/Z)-154 erhalten, welche als Folgeprodukte einer γ -H-Abstraktion und anschliessender Cyclopropanringöffnung gebildet wurden. Die Dihydrofuranverbindung 151 wird unter Bindungsbruch der weniger substituierten C(α)-C(β)-Cyclopropanringbindung und Addition der Carbonylgruppe gebildet. Die Photolyse von 71 ergab einzig die Dihydrofuranverbindung 155, wogegen bei der Thermolyse das Dien 185 als Folgeprodukt des intermediär entstandenen Siloxycarbens isoliert wurde.

2.4. Bei der Bestrahlung ($\lambda > 347$ nm) der α,β -Epoxy-Acylsilane 6 und 7 wurde quantitativ das Keton 161 und das Keten 162 erhalten. Im Gegensatz dazu ergibt die Photolyse der analogen Methylketone 78 und 79 ein komplexes Produktgemisch. Die Bildung von 162 kann unter Annahme eines primären C(α)-O-Bindungsbruchs mit anschliessender 1,2-C-Wanderung der Si-Gruppe erklärt werden. Bei der Thermolyse von 6 und 7 wurden andererseits das Keton 161 und die Acetylenverbindung 163 isoliert, welche über das Siloxycarben c₅ gebildet werden könnte. Zusätzlich wurde das 1,3-Dioxol 192 isoliert, welches in der Folge eines C(α)-C(β)-Bindungsbruchs unter Addition der Carbonylgruppe an das intermediär entstandene Ylid z₄ sein dürfte. Das zu 192 analoge 1,3-Dioxol 193 wurde bei der Thermolyse der Methylketone 78 und 79 erhalten.

Schema 98

2. Zur Photolyse und Thermolyse von Acylsilanen (Fortsetzung Schema 97)



D. A B S T R A C T

1. Syntheses of acylsilanes

1.1. The aliphatic acylsilane 1 was prepared by a convergent synthesis from 1,3-dithian 16 and iodide 14 with the last step involving a dethioacetalization using $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.2. The α,β -unsaturated acylsilanes (E/Z)-2, were prepared from the aldehydes (E/Z)-31 by thioacetalization, followed by silylation using (t-butyl)dimethylchlorosilane and finally dethioacetalization also with $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.3. The cyclopropyl silyl ketone 4, 5 and 71 were synthesized from silylallylethers (E/Z)-63, and 73 respectively via a Wittig-rearrangement. The rearrangement products were cyclopropanated and oxidized with $\text{CrO}_3/\text{pyridine}$ to give the products.

1.4. The α,β -epoxy-acylsilanes 6 and 7 were obtained by epoxidation of silylallyl alcohols (E/Z)-64 with (t-butyl)hydroperoxide/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ followed by oxidation with Collins reagent.

2. Photochemical and thermal rearrangements

2.1. Upon n,π^* -excitation ($\lambda > 347 \text{ nm}$) of the silyl ketone 1 and the methyl ketone 20, γ -H-abstraction and fragmentation to the diene 92 occurred. The enol 113, also produced by this fragmentation, was trapped with the carbene c₂ which inserted into the O-H-bond resulting in the enolether 93. The formation of 94 could be the result of a carbene addition to the exocyclic double bond. The acetal 96, a quenching product of c₂ by the silanol 88, was the only product formed in the presence of 88. In contrast to the photolyses of 1, the methyl ketone 20 isomerized to the cyclobutanols 101 A-D, which arose from the diradical d₄. Thermolysis of 1 led to 94, the minor product, enolether (E/Z)-95, the major product, both of which were formed via the siloxycarbene c₂.

To prove the structure and the configuration of 94, this tricyclic compound was hydrolyzed to 118 and, in the presence of oxygen, the 1,2-dioxolan-3-ol 124 was obtained. The analogous compound 130 was also formed by an electron-transfer-catalyzed photooxygenation reaction.

2.2. On n, π^* -excitation of the α, β -unsaturated acylsilane (E/Z)-2, the (E/Z)-isomerization was observed as the main process and the acylsilanes 136 and 137 A+B were subsequently formed by γ -H- and δ -H-abstraction respectively. On irradiation of (E/Z)-2 in the presence of the silanol 88, a slower trapping reaction by c_2 was observed. Thermolysis of (E)-2 and (Z)-2 regiospecificly led to the dienol-ethers 177 and 178, respectively, which could not be isolated from the photolysis reaction.

2.3. On n, π^* -excitation as well as thermolysis the cyclopropyl silyl ketone 4 and 5 gave regiospecifically the acylsilanes 152 and (E/Z)-154, respectively. These compounds arose by γ -H-abstraction and subsequent opening of the cyclopropane ring. Compounds 4 and 5 also underwent cleavage of the less substituted C(α)-C(β)-bonds followed by intramolecular trapping of the reactive intermediate by the carbonyl group leading to the dihydrofuran 151. Upon photolyses of 71 the dihydrofuran 155 was formed as the only product, whereas on thermolysis, the diene 185 resulting from the intermediate siloxycarbene was isolated.

2.4. On n, π^* -excitation the α, β -epoxyacylsilanes 6 and 7 yielded the ketone 161 and the ketene 162 with quantitative mass recovery. In contrast to 6 and 7 the analogous methyl ketones 78 and 79 gave a very complex mixture of products on photolyses. The formation of 162 could be explained by cleavage of the C(α)-C(β)-bond and subsequent 1,2-C-C-migration of the Si-group as the primary process. However, on thermolysis, 6 and 7 yielded the ketone 161 and the acetylenic compound 163 which probably were formed via a siloxycarbene. Further, the 1,3-dioxol 192 was formed by the initial C(α)-C(β)cleavage leading to the ylid z₄ and subsequent addition of the carbonyl group to this ylid. The analogous 1,3-dioxol 193 was isolated from the pyrolysis of the methyl ketones 78 and 79.