

سنتز α, α - بیس تری متیل سیلیل کتون ها

دکتر بهروز میروس

دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران - کرج

چکیده

از ترکیب تری متیل کلروسیلان با یک انولات کتون معمولاً سیلیل انولاتر تولید میشود و در این عمل کتون سیلیله شده در کربن α بدست نیاید (Rasmussen, 1977). در این کار α, α - بیس تری متیل سیلیل کتون های مختلف از ترکیب بیس تری متیل سیلیل کتون با آلکیل لیتیم های مختلف نظیر متیل لیتیم، اتیل لیتیم و *t*- بوتیل لیتیم در حرارت معمولی و در حلال دی اتیل اتر بصورت انولات سنتز شده اند. با ختم واکنش توسط آب و یا استیک اسید رقیق و جدا کردن فاز آلی از فاز آبی و حذف حلال، بازده کتون های فوق بر حسب نوع گروه آلکیل ۷۰٪ تا ۸۰٪ میباشد.

در شرایط مشابه، بیس تری متیل سیلیل کتون با معرف های گرینیارد نظیر متیل منیزیم برسید، اتیل منیزیم برسید و فنیل منیزیم برسید در شرایط مختلف وارد واکنش شد. ولی متأسفانه در هیچیک از حالات محصول مورد نظر حتی بعد از ۲۴ ساعت در حرارت نزدیک جوش بدست نیامد و مواد اولیه بدون تغییر در ظرف آزمایش باقی مانده بود.

The synthesis of α, α -bis - (Trimethylsilyl) Ketones

Dr. Behrouz Cyrus

Agriculture faculty, Tehran University.

Abstract

Treatment of trimethylchlorosilan with a keton enolate usually leads to a silyl enol ether (O-silylated product) rather than the C-Silylated keton. Since bis-silylated Ketones could not be prepared by this procedure we decided to prepare the enolates of compounds by treating alkyllithium and Grignard reagents with bis-(trimethylsilyl) ketene, available from lithio tert-butyl bis-(trimethylsilyl) acetate.

Bis-(trimethylsilyl) ketene was reacted with methyl lithium, n-butyl lithium and tertbutyllithium at room temperature to give the corresponding α, α -bis-(trimethylsilyl) Ketone enolate.

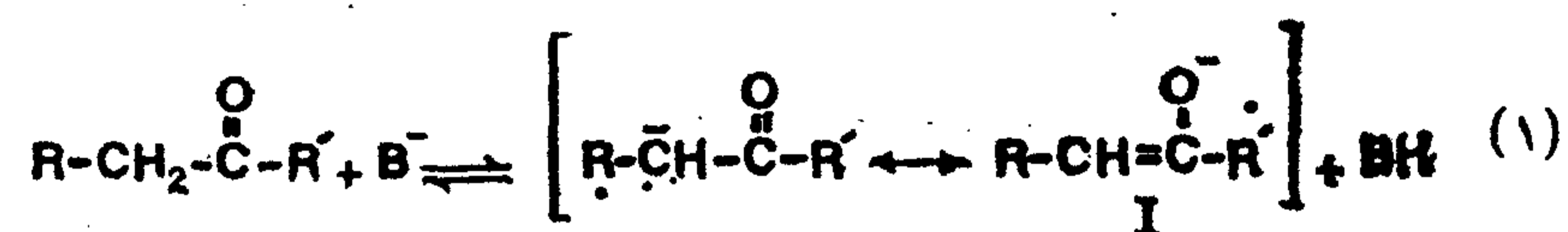
α, α -bis (trimethylsilyl) Ketones were obtained in 75-85% yield by quenching the reaction mixtures with dilute acetic acid or H_2O .

Bis-(trimethylsilyl) ketene was reacted with methyl magnesium bromide, ethyl magnesium bromide, phenyl magnesium bromide and other Grignard reagents at a wide variety conditions but unfortunately none of the expected products were obtained.

مقدمه

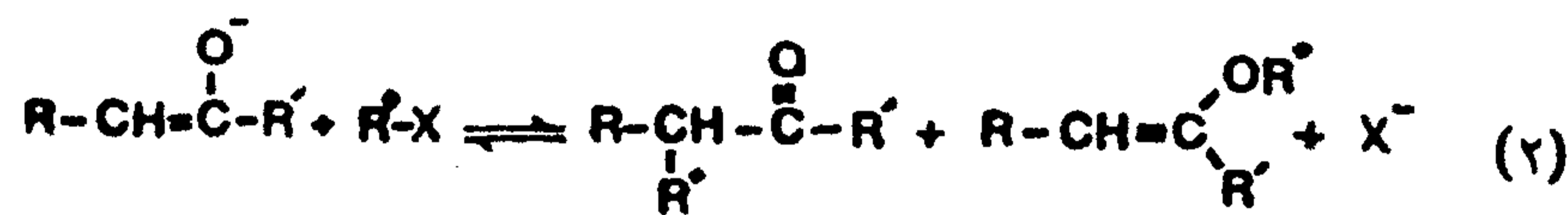
برداشتن یک پروتون از کربن و تبدیل آن به کربانیون و سپس بکاربردن آن بعنوان نوکلئوفیل در یک واکنش آلکیلاسیون یکی از راههای مهم برای ایجاد پیوند کربن-کربن تازه میباشد.

حضور گروههای جاذب الکترون در مجاورت کربنی که پروتون از روی آن حذف میشود باعث تسهیل خروج پروتون میشود گروه کربونیل در بین گروههای جاذب الکترون، اهمیت بسزائی دارد و کربانیون حاصل در اینحالت انولات کتون (I) نامیده میشود (معادله ۱):



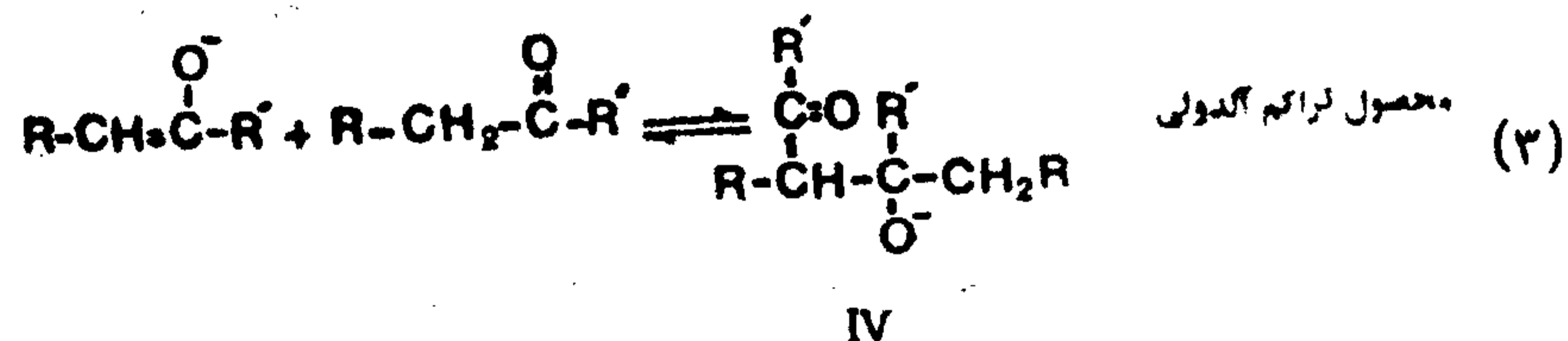
در این واکنش هرچه باز مصرفی (یعنی B^-) قوی تر باشد اولاً واکنش بیشتر در جهت تولید انولات پیش میرود و ثانیاً در مرحله بعدی راندمان عمل آلکیلاسیون (II و III) بیشتر میشود و تراکم آلدولی (IV) کمتر اتفاق میافتد (معادله ۲ و ۳)

Carey & Sandberg, 1977



محصول اصلی II محصول فرعی III

محصول فرعی (III) محصول اصلی (II)

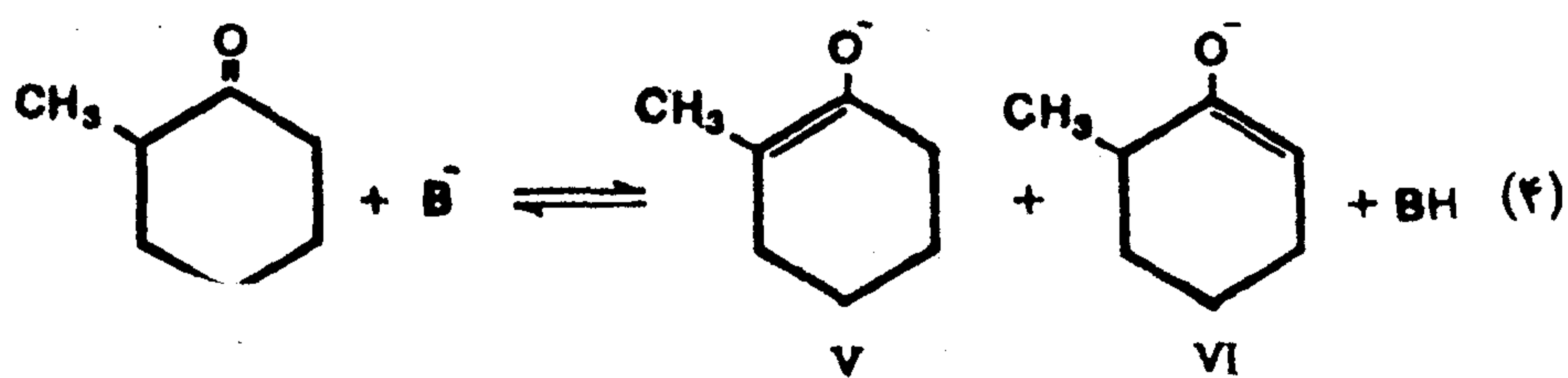


محصول تراکم آلدولی

IV

نکته دیگر آنست که اگر کتون بکار رفته دارای دو محل جذب پروتون باشد در اینصورت مخلوطی از انولات حاصل خواهد شد. بعنوان مثال ۲-متیل سیکلو هگزانون دونوع انولات (V, VI) زیر را تولید میکند (معادله ۴)

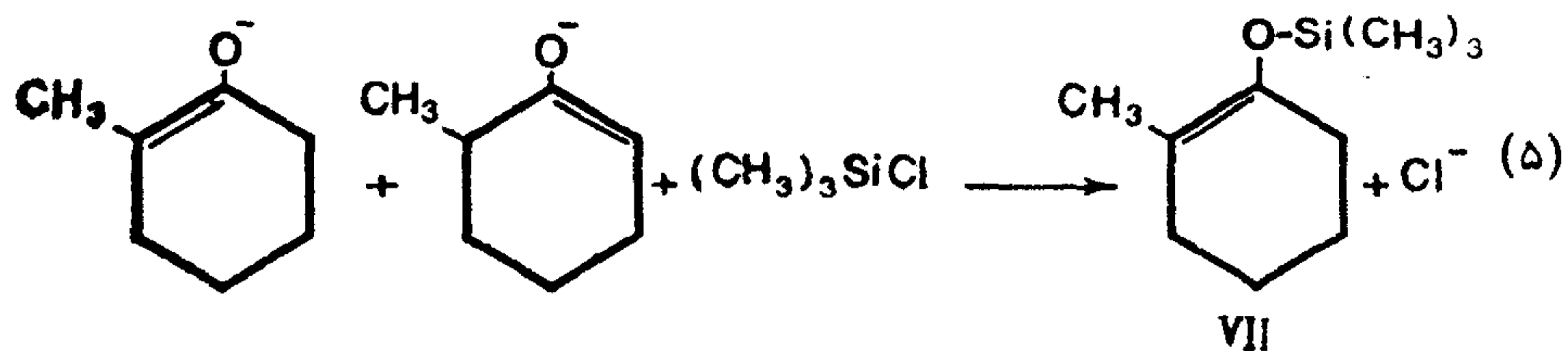
House, Trost, 1965



V

VI

برای اینکه از پیچیدگی واکنش بکاهیم بهتر است فقط یک نوع انولات داشته باشیم یکی از راههای بدست آوردن یک نوع انولات، استفاده از تری متیل سیلیل کلرید بجای آلکیل هالید (یعنی سیلیلاسیون بجای آلکیلاسیون) است که تنها منجر به تولید یک نوع تری متیل سیلیل انولات (VII) میشود (معادله ۵):



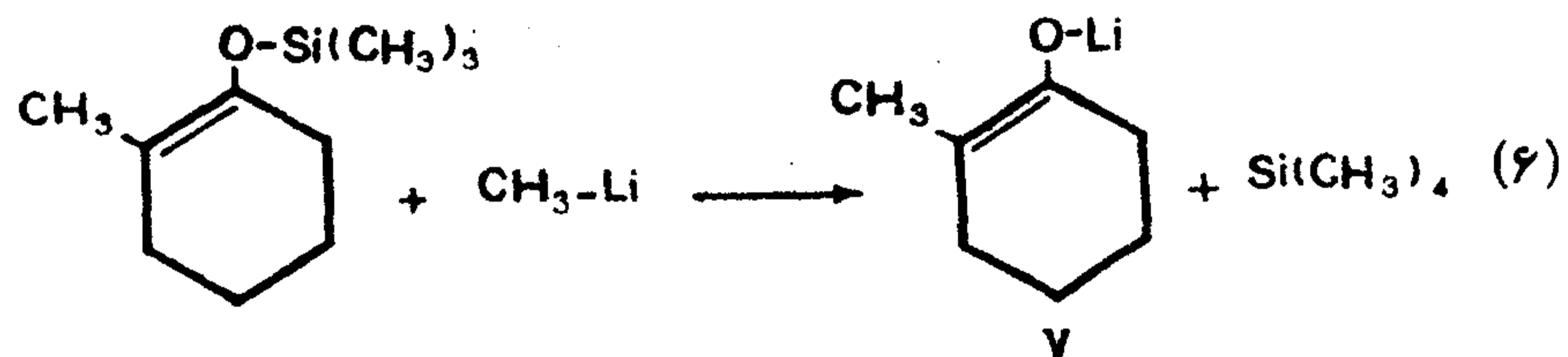
VII

دلیل این امر دقیقاً روشن نیست ولی احتمال میرود که پایداری ترمودینامیکی محصول موجب آن باشد

(House, Czuba, Gall, Olmstead, 1969)

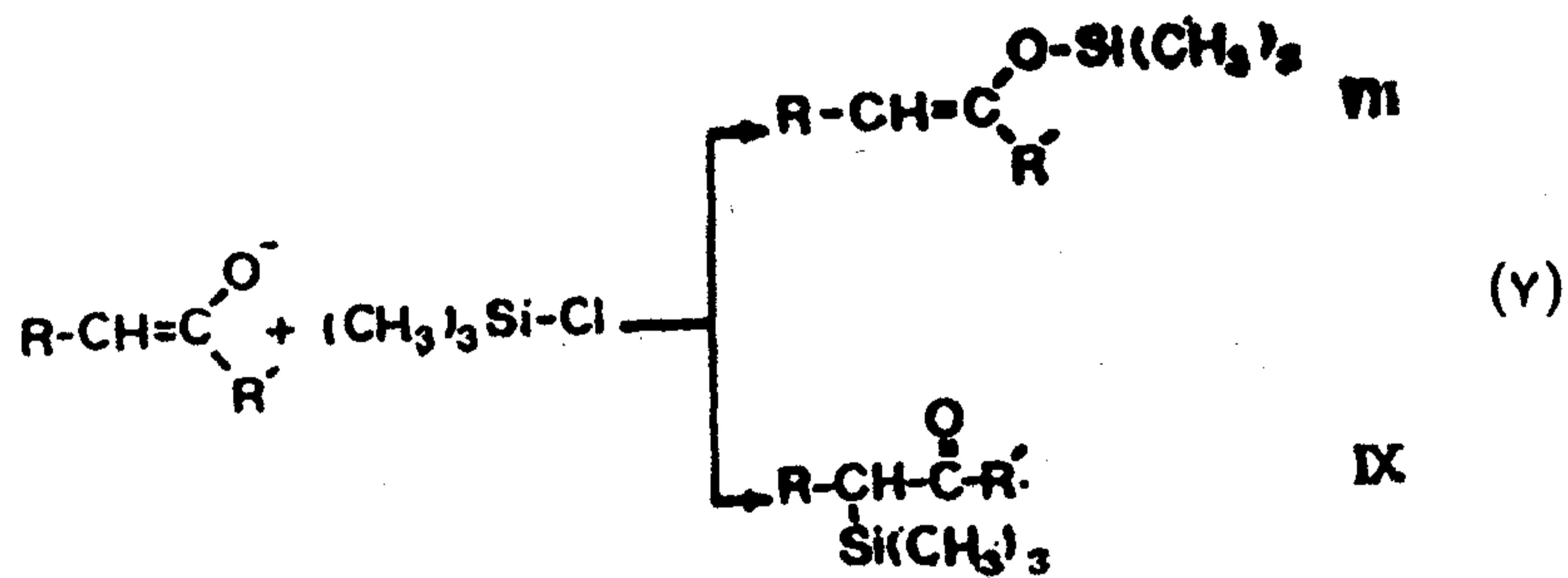
تری متیل سیلیل انولات حاصل با متیل لیتیم فقط به یک نوع انولات (V) تبدیل میشود (معادله ۶):

(Stork and Hudrlik, 1968)



V

بطور کلی کتون انولاتها با تری متیل سیلیل کلرید، محصول O-سیلیله شده تولید میکند (VIII) و محصول C-سیلیله شده (IX) بدست نمیآید (معادله ۷)



بدین ترتیب تهیه کتونهای α سیلیله شده و α, α -بیس سیلیله شده که میتوانند حد واسطهای مفیدی در شیمی آلی باشند تاکنون عملی نشده است.

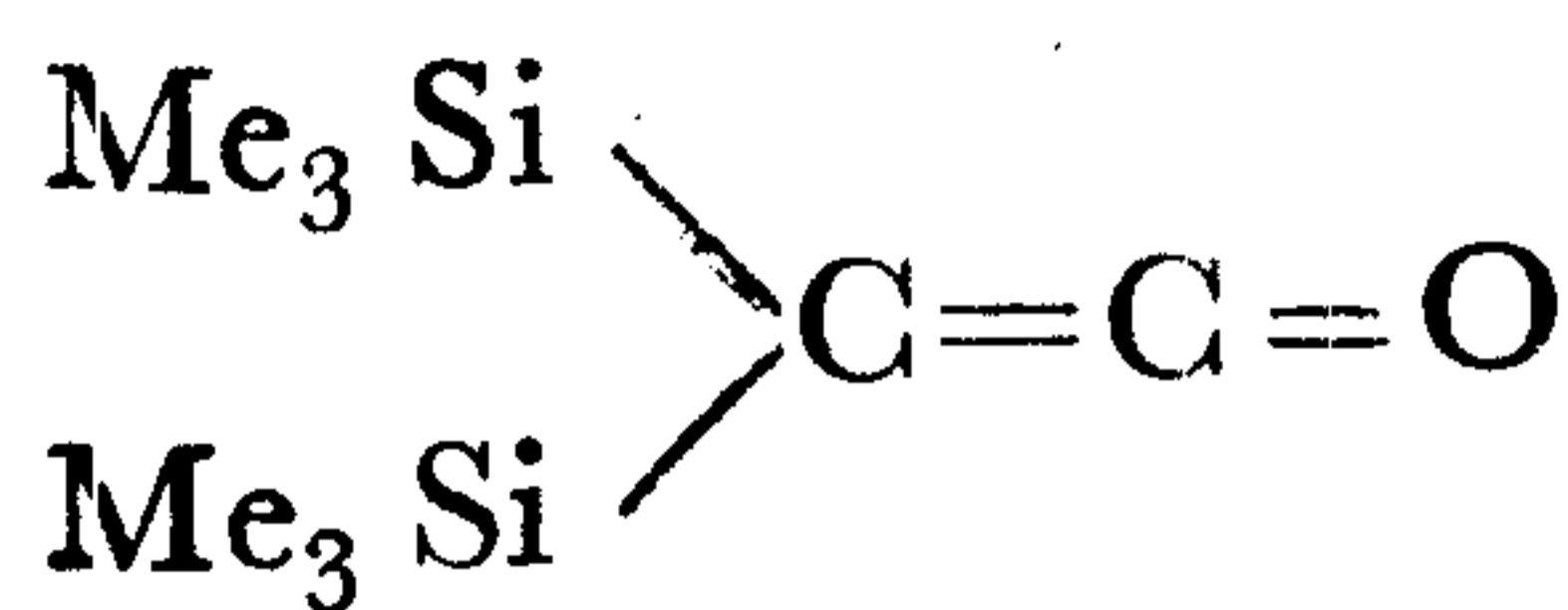
از اینرو تصمیم گرفتیم این مواد را بطور غیر مستقیم از ترکیب بیس تری متیل سیلیل کتون (X) بایک کربوبانیون بعنوان نوکلئوفیل تهیه نماییم.

قسمت تجربی

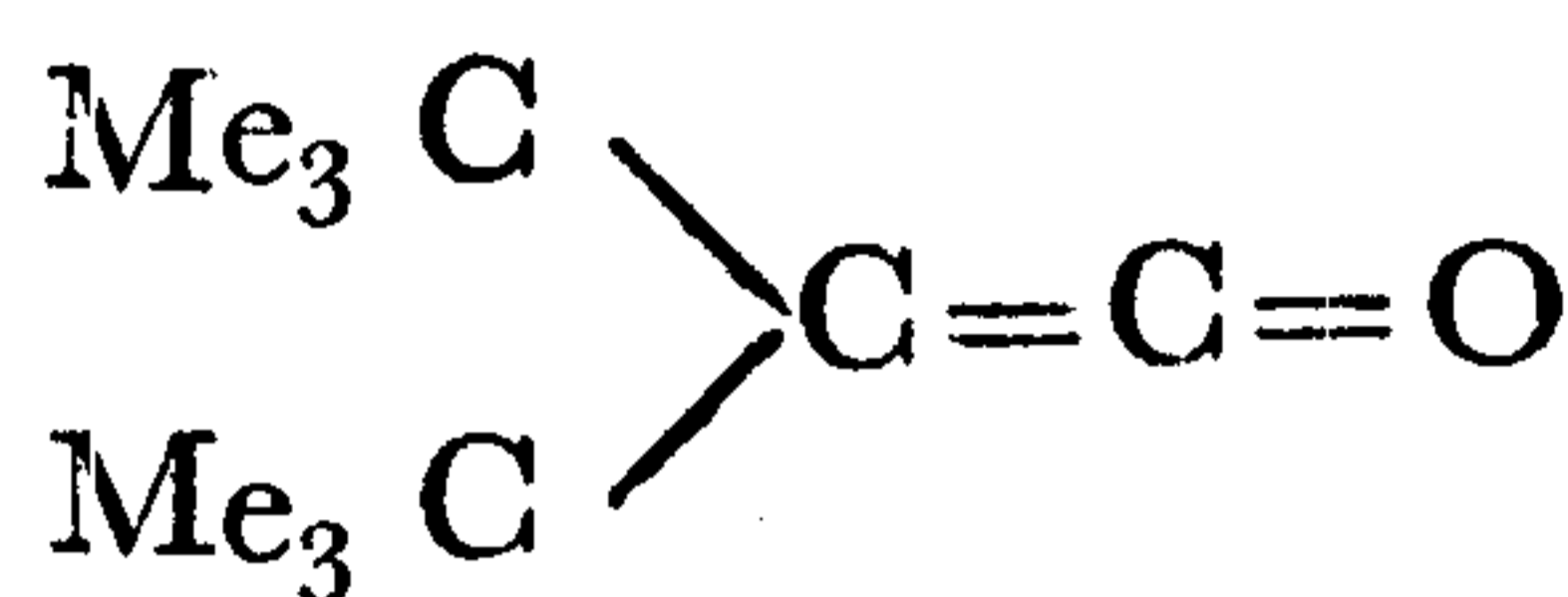
۱- مواد مورد لزوم

الف- بیس (تری متیل سیلیل) کتون: از t-بوتیل استات که در

سیلیل کتن در برابر نوکلئوفیل های معمولی غیر فعال باشد ولی انتظار می رود که با نوکلئوفیل های قوی نظیر آلکیل لیتیم ها وارد واکنش شود. غیر فعال بودن دی t- بوتیل کتن در برابر حمله نوکلئوفیل ها توسط نیومن (۱۹۶۰) گزارش شده است. او علت این امر را ممانعت فضائی گروه های حجیم t-بوتیل دانسته است. گرچه بیس تری متیل سیلیل کتن



از نظر ساختمانی مشابه دی t- بوتیل کتن



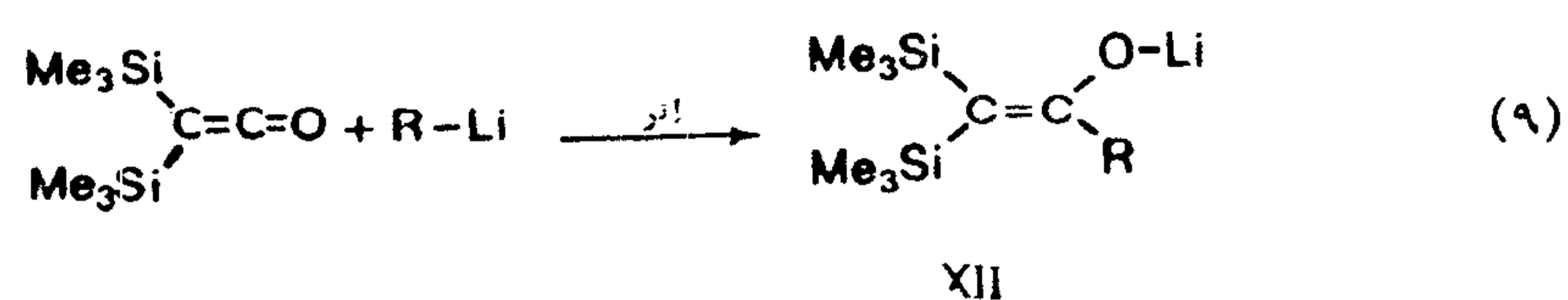
میباشد.

ولی به گمان ما به دودلیل می تواند بانوکلئوفیل های قوی و کم حجم وارد واکنش شود:

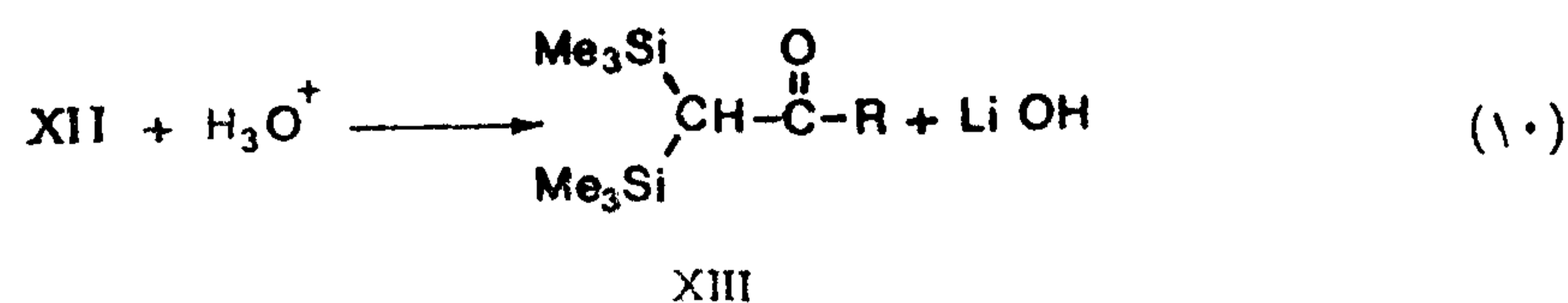
اول اینکه چون طول پیوند Si-C ($1/87^\circ\text{A}$) بیش از طول پیوند C-C ($1/54^\circ\text{A}$) میباشد ممانعت فضائی کمتری ایجاد خواهد کرد.

دوم اینکه Si می تواند بار منفی حاصل از حمله نوکلئوفیل را (به علت دارا بودن اوربیتال های خالی 3d) بهتر از C بر روی کربن مجاور محافظت نماید (Colvin, 1979)

با در نظر داشتن دلایل فوق اقدام به ترکیب این جسم با آلکیل لیتیم ها نمودیم. اگر پیش بینی درست باشد باید واکنش زیر صورت بگیرد (معادله ۹):



این واکنش در حقیقت یک واکنش افزایشی در گروه کربونیل بوده و محصول عمل یعنی جسم XII لیتیم انولات اجسام مورد نظر میباشد که با افزایش محلول اسید رقیق و یا آب بر آن α, α - بیس تری متیل سیلیل کتون XIII بدست می آید (معادله ۱۰):



در عمل چنین محصولاتی بامتیل لیتیم، اتیل لیتیم و t-بوتیل لیتیم بدست آمد. ولی از آنجا که تنوع و دسترسی معرفی های گری نیارد بسیار بیشتر از آلکیل لیتیم است، تلاش نمودیم نمونه های مختلف

بازار موجود است تهیه شد و تحت آرگون در حرارت یخچال نگهداری و مصرف گردید.

ب- متیل n، -بوتیل t، - بوتیل لیتیم از بازار تهیه و قبل از مصرف تیتر شد.

ج- تری متیل کلروسیلان نیز از بازار تهیه شد و قبل از مصرف در 76.0 mmHg در 0°C تقطیر گردید.

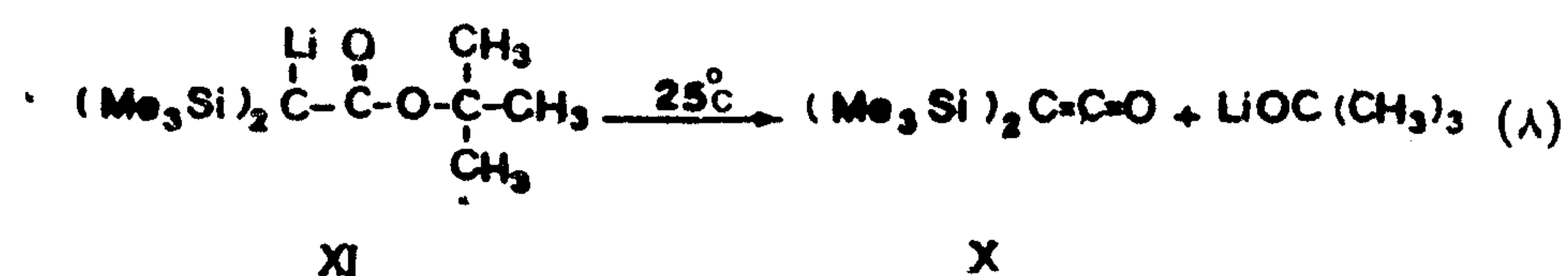
α, α - بیس (تری متیل سیلیل) کتون ها

روش زیر یک راه کلی برای تهیه α, α - بیس (تری متیل سیلیل) کتون هاست. ابتدا گاز آرگون را به یک بالن ۲۰ میلی لیتری ته گرد مجهز به شاخه جانبی مسدود شده بالاستیک، میله مغناطیسی، شیر خروجی گاز ولوله محتوی جیوه بود وارد نمودیم. تاهوای آن کاملاً خارج گردد.

۰ میلی لیتر اتر خشک و یک میلی لیتر (۰ میلی مول) بیس (تری متیل سیلیل) کتن از طریق لاستیک شاخه جانبی به بالن تزریق شد و سپس ۰/۹ میلی لیتر (۰ میلی مول) متیل لیتیم قطره قطره در طول ۲ دقیقه به آن اضافه شد. پس از آنکه محلول یک ساعت در حرارت معمولی بهم زده شد. ۰/۵ میلی لیتر HAc مولار برای ختم واکنش به آن اضافه شد. قشر آبی توسط دکانتور جدا شد و حلال آلی در فشار کم خارج گردید و طیف های HNMR و IR محصول شناسائی شد بازده عمل با تجزیه محصولات در ستون GLC، توسط NMR با بکار بردن استاندارد داخلی تعیین شد که در مورد متیل لیتیم ۰/۷۰ و در سایر آلکیل لیتیم ها تا ۰/۸۰ بوده است. مشخصات HNMR حاصل از α, α - بیس (تری متیل سیلیل) استون در CCl_4 نسبت به TMS بقرار زیر بوده است: یک یکتائی در ۰/۲۷ ppm (1H)، گروه های متیل سیلیکون (یک یکتائی در ۰/۱۱ ppm (3H)) استیل) و یک یکتائی در ۰/۲۱ ppm (1H) کربن α) طیف IR یک جذب قوی در 1680 cm^{-1} برای گروه کربونیل نشان میدهد.

بحث و نتیجه گیری

اصولاً کتن ها ناپایدار هستند ولی اخیراً بیس تری متیل سیلیل کتن بعنوان یک کتن پایدار از تجزیه لیتو t- بوتیل - بیس (تری متیل سیلیل) استات (IX) (معادله ۸) (Sullivan, woodbury, Rathke, 1977) تهیه شده است:

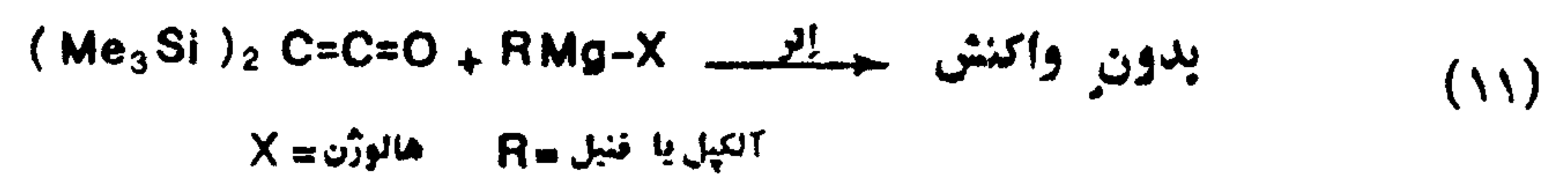


و نیز دی t- بوتیل کتن نیز بعنوان یک کتن پایدار تهیه شده است (Sullivan, 1974). گرچه ممکن است بیس تری متیل

References

- Carey, F. A. & Sundberg. R. J. (1977). *Advanced Organic Chemistry Part B* Plenum. Corporation York. 4 - 10
- Colvin. E. (1979). Silicon versus carbon in organic synthesis *Chem. review.* **1**, 14 - 18.
- Copedege, G. D. (1979). *The Synthesis of esters of di - t - butylacetic acid and their attempted reaction with strong base* Master thesis. Michigan State university 30 - 35.
- House, H. Czuba, L. Gall, M. Olmstead, H. (1971). Stability of enolates *J. Org. Chem.* **36**, 2361 - 2363.
- House, H. Trost, B. M, (1965). *J. Org. Chem.* **30**, 1341 - 1342.
- Rasmussen, K. (1977). Silylation of Ketones enolates *Synthesis.* **91**, 355 - 358.
- Strok, G. Hudrlik, P. (1968). alkylation of Lithium enolates *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4464 - 4467 .
- Sullivan, D. F. Woodbury, R. R. Rathke, M. W., (1977). The Synthesis of bis - trimethyl silyl ketene *J. Org. Chem.* **42**, 2039 - 2040.
- Sullivan. D. F. (1974). *The reactions of ester enolates* ph. D. Thesis, Michigan State University, 76 - 85.

آنها را با بیس تری متیل سیلیل کتن (X) وارد واکنش نمائیم تا ترکیبات زیادتری از نوع (XIII) بدست آوریم. متأسفانه علیرغم شرایط وزمانهای مختلفی که بکار رفت نتوانستیم محصولات مورد نظر را بدست آوریم و در تمام موارد مواد اولیه بدون تغییر در ظرف آزمایش باقی مانده بود (معادله ۱۱):



احتمال دارد که این اختلاف به فعالیت بونی کمتر پیوند کربن منیزیم نسبت به کربن - لیتیم مربوط باشد.

واکنش با آلکیل لیتیم ها در حرارت معمولی انجام پذیر است و با افزایش حجم گروه آلکیل، زمان لازم برای کامل شدن آن بیشتر میشود. بعنوان مثال متیل لیتیم در مدت یک ساعت و t- بوتیل لیتیم در مدت ۸ ساعت بطور کامل با بیس تری متیل سیلیل کتن وارد واکنش میشوند.

واکنش آلکیل لیتیم ها با بیس تری متیل کتن می تواند بعنوان یک راه عمومی برای تهیه α, α - بیس (تری متیل سیلیل) کتون ها بکار رود.