

# Syntheses of $\alpha$ -Alkyl and $\alpha$ -Silyl Ethyl Acetates by Means of *Reformatszki* Reagent

## *Abstract*

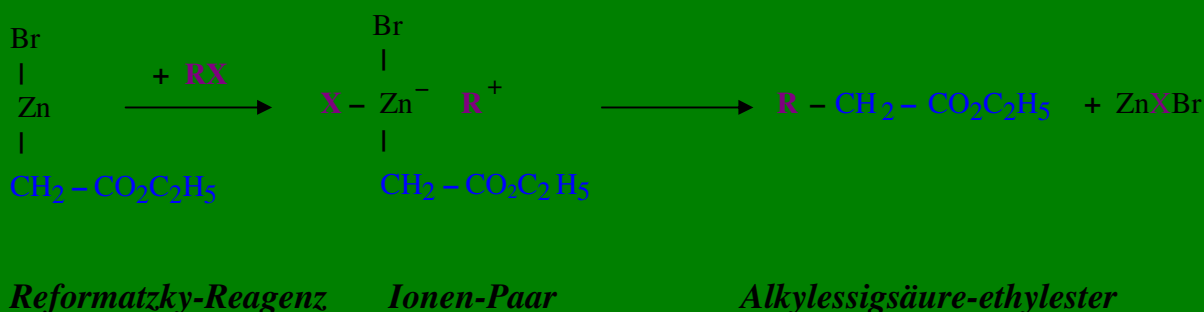
When generated in dichloromethane, the *REFORMATZKI* reagent from ethyl bromoacetate can react with alkyl and silyl halides to form the corresponding  $\alpha$ -alkyl and  $\alpha$ -silyl ethyl acetates. These reactions are interpreted in terms of an ion-pair intermediate which originates from the addition of alkyl or silyl halides to the organozinc bromide.

## Einführung

Die nach *Reformatszki* benannte *zinkorganische Verbindung* besitzt die Fähigkeiten, als *Lewis-Säure* zu wirken und einen am Metall gebundenen Kohlenstoffrest auf elektrophile Agenzien zu übertragen. Bei der klassischen **Reformatszki-Synthese** vollzieht sich dies in der Anlagerung eines Aldehyds oder Ketons an das Metallzentrum und einer innermolekularen Wanderung der Alkylgruppe vom Zink auf den elektrophilen Kohlenstoff der Carbonylverbindung.

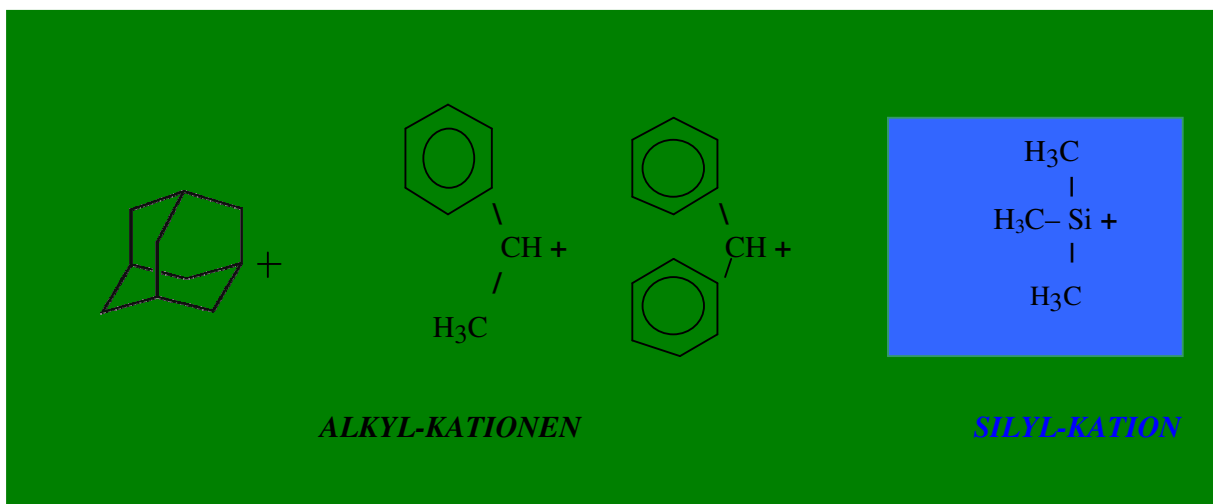
## Synthesen von $\alpha$ -substituierten Essigsäureethylestern

Die Umsetzung eines aus Bromessigsäureethylester erzeugten *Reformatszki-Reagenz* mit Alkyl- oder Silylhalogeniden hat sich als eine neue Methode zur Synthese von  $\alpha$ -Alkyl- und  $\alpha$ -Silyl-essigsäureethylestern erwiesen. Besondere Bedeutung für eine erfolgreiche Durchführung der



Reaktion mit den Alkylhalogeniden **RX** kommt dem als kurzlebige Zwischenstufe auftretenden *Ionen-Paar* mit einem komplex-gebundenen Zinkanion zu. Das zu letzterem korrespondierende **Alkyl-Kation R<sup>+</sup>** besitzt nämlich neben der gewünschten Verknüpfung mit der *Carboxymethyl-gruppe* weitere Stabilisierungswege wie Olefinbildung, Kernalkylierung, oder als Hydrid-Akzeptor zu fungieren.

Die Abbildung zeigt neben dem *Trimethylsilyl-Kation* eine Auswahl von **Alkyl-Kationen** mit niedrigerem Energieinhalt, die unter den gewählten Synthesebedingungen nur geringe Anteile an Nebenprodukten bilden.



In diesem Zusammenhang darf nicht unerwähnt bleiben, daß bei der Erzeugung der  $\alpha$ -Alkyl- und  $\alpha$ -Silyl-essigsäureester das **Reformatski-Reagenz** in die stärkere **Lewis-Säure ZnXBr** umgewandelt wird. Dies eröffnet die Aussicht, den Anwendungsbereich der Synthese zu erweitern, indem man beispielsweise dem Reaktionsmedium nukleophile Agenzien zusetzt.

*Dr. Kaspar Bott, Mannheim im April 2010*

**Reference:** K. Bott, Tetrahedron Letters, Vol. 35, No. 4, 555-556, 1994.