

Syntheses of α -Alkyl and α -Silyl Ethyl Acetates by Means of *Reformatszki* Reagent

Abstract

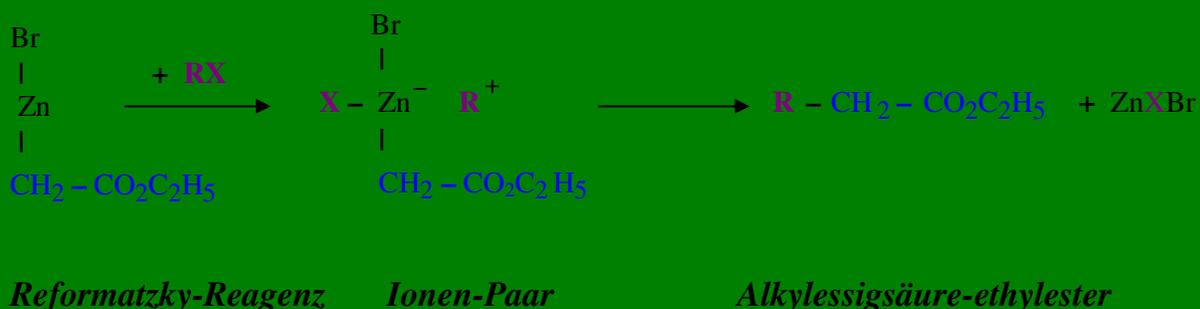
When generated in dichloromethane, the *REFORMATZKI* reagent from ethyl bromoacetate can react with alkyl and silyl halides to form the corresponding α -alkyl and α -silyl ethyl acetates. These reactions are interpreted in terms of an ion-pair intermediate which originates from the addition of alkyl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

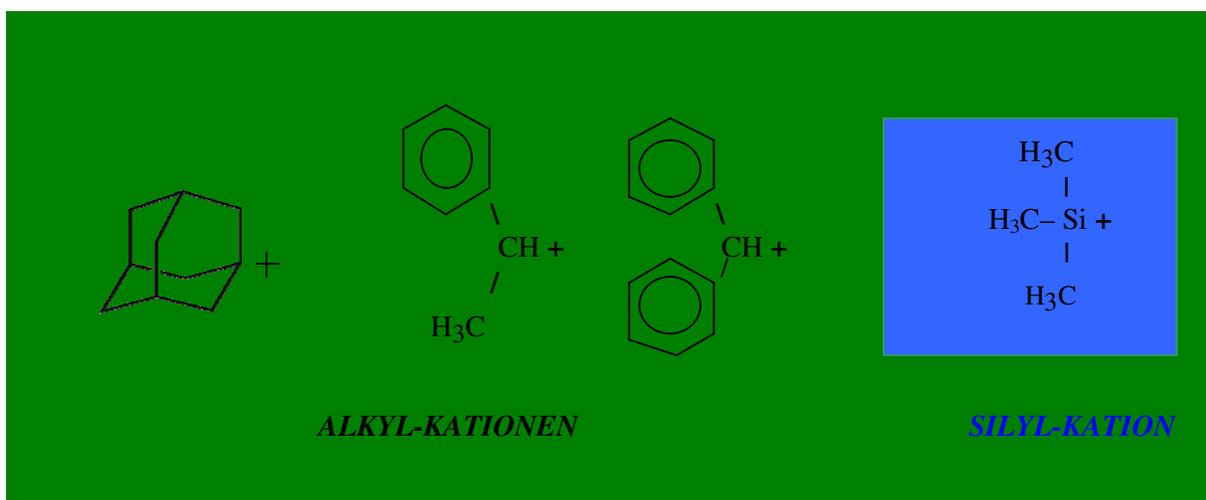
Synthesen von α -substituierten Essigsäureethylestern

Die Umsetzung eines aus Bromessigsäureethylester erzeugten *Reformatszki-Reagenz* mit Alkyl- oder Silylhalogeniden hat sich als eine neue Methode zur Synthese von α -Alkyl- und α -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^+ 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 α -Alkyl- und α -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.