

# Acylierung von Alkoholen mittels Yb(III)OTf

M. Piel, R. Schirrmacher

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Entwicklung effizienter Methoden zur Acylierung von Alkoholen besitzt aufgrund ihrer guten Eigenschaften als Schutzgruppe, als auch zur Darstellung von Estern große Bedeutung. Die Acetylierung von Alkoholen erfolgt typischerweise unter Verwendung von Acetylchlorid oder Acetanhydrid in Gegenwart eines Amins, wie z.B. Pyridin oder Triethylamin [1]. Im Falle sterisch gehinderter Alkohole hat sich 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) als Katalysator bewährt [2]. Desweiteren wurden auch Lewisäuren als Katalysatoren verwendet [3]. Aufgrund ihrer hohen Affinität zum Sauerstoff sollten auch Lanthanide geeignete Katalysatoren für derartige Acylierungen sein [4]. Ziel dieser Arbeit war daher die systematische Untersuchung der Acylierung verschiedener Alkohole unter Verwendung verschiedener Säureanhydride und Yb(III)OTf als Katalysator (Abb. 1).

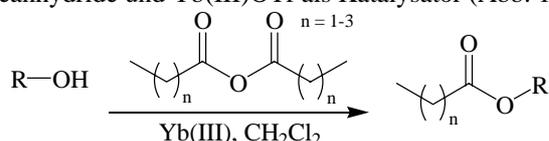


Abb. 1: Acylierung von Alkoholen mittels Säureanhydriden unter Verwendung Yb(III)OTf als Katalysator

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden daher sowohl sterisch ungehinderte als auch sterisch gehinderte Alkohole mit verschiedenen Säureanhydriden (Propion-, Butan-, und Pentansäureanhydrid) umgesetzt und die verschiedenen Ausbeuten analysiert (Tab. 1):

Produkt	n=3	n=4	n=5
	R: 10' A: 94%	R: 10' A: 90%	R: 10' A: 88%
	R: 10' A: 80%	R: 10' A: 96%	R: 10' A: 92%
	R: 20' A: 80%	R: 15' A: 70%	R: 20' A: 72%
	R: 10d A: 0%	R: 3d A: 0%	R: 7d A: 0%
	R: 30' A: 90%	R: 30' A: 85%	R: 30' A: 87%

Tab. 1: Acylierungsausbeuten (A) verschiedener Alkohole in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (R) unter Verwendung von Propion-, Butan-, und Pentansäureanhydrid

Wie anhand der Tabelle zu erkennen ist, wurden im Allgemeinen schon nach sehr kurzen Reaktionszeiten von 10-30

Minuten sehr gute Ausbeuten erhalten. Nur beim stark sterisch gehinderten 1-Benzoylcyclohexanol ließen sich nach langen Reaktionszeiten keine Ausbeuten erzielen. Desweiteren wurde die Abhängigkeit der Ausbeute von der Kettenlänge des Säureanhydrids untersucht, wobei sich allerdings kein signifikanter Unterschied zwischen den verwendeten Anhydriden erkennen lies.

Die Reaktionen wurden nach der weiter unten beschriebenen Vorschrift durchgeführt, wobei aufgrund der erzielten hohen Ausbeuten normalerweise keine säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgen musste. Die Aufreinigung erfolgte mittels einer wässrigen Extraktion und anschließender Elution über eine Sep Pak Silica-Kartusche, auf der der verwendete Katalysator Yb(III)OTf fixiert wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich durch Verwendung von Yb(III)OTf als Katalysator bei Acylierungen von Alkoholen die korrespondierenden Ester in hohen Ausbeuten und unter sehr milden Bedingungen darstellen lassen.

## Allgemeine Vorschrift:

1,2 mmol des Säureanhydrids werden in 1 ml abs. Dichlormethan gelöst und mit 10 mg Yb(III)-trifluormethansulfonat versetzt. Die Lösung wird für 10 Minuten gerührt und anschließend 1 mmol des Alkohols zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird die Lösung mit 9 ml Dichlormethan verdünnt und 2 mal mit 30 ml einer 5%igen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und über eine Sep-Pak Silica-Kartusche eluiert. Die Kartusche wird mit weiteren 10 ml Dichlormethan gewaschen, die organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

## Literatur:

- [1] van E. Doering, W.; McEwen, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2104
- [2] Hassner, A.; Krepski, R.; Alexanian, V. *Tetrahedron.* **1978**, 34, 2069
- [3] Ishihara, K.; Kubota, M.; Yamamoto, H. *Synlett* **1996**, 265.
- [4] Chini, M.; Crotti, P.; Favero, L.; Maccia, F.; Pineschi, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 433