

O-Atom-Insertion in Si-H-Bindungen mit Hilfe von Dioxiranen: Eine stereospezifische und direkte Umwandlung von Silanen in Silanole **

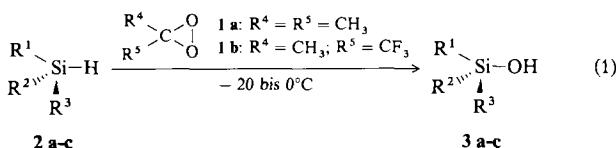
Von Waldemar Adam*, Rossella Mello und Ruggero Curci*

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Dioxirane sind eine neue Klasse reaktiver organischer Peroxide mit einem großen Anwendungspotential^[1]. Kürzlich berichteten wir^[2] über die ergiebige, hochstereoselektive Sauerstofffunktionalisierung einer Reihe acyclischer, cyclischer und polycyclischer Kohlenwasserstoffe unter außergewöhnlich milden Reaktionsbedingungen. Dabei wurden Lösungen von Methyl(trifluormethyl)dioxiran **1b** eingesetzt.

Silanole dienen als Schlüsselintermediate für wichtige Synthesebausteine in der Organosiliciumchemie^[3]. Optisch aktive Silanole spielen darüber hinaus eine Rolle in der experimentellen Pharmakologie^[4], z. B. optisch aktive Verbindungen des Sila-Procyclidin-Typs, die als Antimuscarinica wirken. Da bei den üblichen Synthesemethoden Nebenprodukte wie Disiloxane $R_3SiOSiR_3$ ^[5] entstehen, schien es sinnvoll, bessere präparative Methoden zu entwickeln, mit denen Silane in Silanole umgewandelt werden können.

Die Umsetzung von **2c** mit Peroxybenzoësäure liefert nur 49% **3c**^[6]; auch bei der Ozonolyse von Trialkylsilanen^[7] entstehen Nebenprodukte. Diese Reaktion verläuft über Hydrotrioxide R_3SiOOH ^[8]. Wir berichten jetzt, daß die Silane **2a–c**^[9, 10] quantitativ und stereospezifisch in die korrespondierenden Silanole **3a–c**^[10, 11] umgewandelt werden können, indem man sie mit Lösungen der Dioxirane **1a, b** behandelt [Gl. (1)]. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



a: $R^1 = R^2 = R^3 = Et$; b: $R^1 = Ph$, $R^2 = R^3 = Me$;
c: $R^1 = \alpha\text{-Naph}$, $R^2 = Ph$, $R^3 = Me$

Zur Durchführung der Reaktion wurde ein kalter ($-20^\circ C$ für **1b** und $0^\circ C$ für **1a**), standardisierte Lösung des Dioxirans **1**^[2] (ca. 4 mmol) in Aceton oder TFP schnell zu einer gleich kalten Lösung des Silans **2** (ca. 4 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 gegeben. Kapillargaschromatographische Reaktionskontrolle zeigte quantitativen Umsatz sofort nach dem Mischen der Reaktionspartner (Tabelle 1). Die Produkte wurden isoliert, indem die flüchtigen Lösungsmittel bei $10-20^\circ C/80-100$ Torr am Rotationsverdampfer entfernt wurden. Nach IR- und 1H -NMR-Spektren^[11] waren die so isolierten Silanole hochrein.

In kinetischen Versuchen (Reaktionsbedingungen 2. Ordnung) bei $0^\circ C$ wurde die Abnahme des Silans **2c** (Anfangskonzentration 0.02–0.04 M) kapillargaschromatographisch verfolgt. Die einzelnen Daten erhielt man, nachdem das Di-

Tabelle 1. Reaktion der Silane **2a–c** mit den Dioxiranen **1a, b** zu den Silanolen **3a–c**.

Substrat	Dioxiran	Lösungsmittel	t [min]	Ausbeute [%][a]
Et_3SiH 2a	1b [b]	CH_2Cl_2/TFP [c]	<1	≥ 98 3a
$PhMe_2SiH$ 2b	1b [b]	CH_2Cl_2/TFP [c]	<1	≥ 98 3b
(+)- α -Naph(Ph)(Me)SiH 2c [e]	1b [b]	CH_2Cl_2/TFP [c]	<1	≥ 98 3c [d]
	1a [f]	$CH_2Cl_2/Aceton$	18	≥ 98 3c

[a] Die Daten beziehen sich auf > 98% Umsatz des Silans (GC-bestimmt, SE-54-Kapillarsäule, 30 m x 0.25 mm). [b] Anfangskonzentration des Dioxirans 0.6–0.7 M, Dioxiran/Substrat-Verhältnis ca. 1.0, Ansatz ca. 4 mmol. [c] TFP = 1,1,1-Trifluorpropan, CH_2Cl_2 : TFP = 4:1. [d] Viskoses Öl, $[\alpha]_D = +20.0$ (c 7.0, Ether); Lit.[10]: $[\alpha]_D = +20.5$ (c 6.7, Ether). [e] 96.5% optische Reinheit, $[\alpha]_D = +32.5$ (c 4.0, Cyclohexan), Lit.[10]: $[\alpha]_D = +33.7$ (c 4.0, Cyclohexan). [f] Anfangskonzentration des Dioxirans 0.03–0.04 M Dioxiran/Substrat-Verhältnis ca. 1.2, Ansatz ca. 4 mmol.

oxiran **1a** – wie schon beschrieben^[2] – mit PhSMe entfernt worden war. Es ergaben sich zufriedenstellende Auftragungen 2. Ordnung ($\log[(a-x)/(b-x)]$ gegen t), aus denen die Geschwindigkeitskonstante ($k_2 = 0.78 M^{-1}s^{-1}$) für die Oxidation von **2c** mit **1a** bestimmt wurde. Unter denselben Bedingungen lieferte das Dioxiran **1b** einen k_2 -Wert von $450 M^{-1}s^{-1}$, d. h. es ist gegenüber **2c** mehr als 550mal so reaktiv wie **1a**.

In Konkurrenzversuchen^[2] wurden die Dioxiranoxidationen von Et_3SiH **2a** und Adamantan untersucht. Dabei ergab sich, daß **2a** vom Dioxiran **1a** ca. 200fach leichter hydroxyliert wird als die Adamantan-C-H-Brückenkopfpositionen. Das Dioxiran **1b**, ein stärkeres Oxidans, reagiert ca. 56fach schneller mit **2a** als mit Adamantan.

Da Si-H-Bindungen beträchtlich schwächer als C-H-Bindungen sind (Bindungsenergien ca. 77 bzw. 99 kcal mol⁻¹), ist es verständlich, daß die Sauerstofffunktionalisierung von Silanen sehr viel leichter stattfindet als die von Kohlenwasserstoffen. Ebenfalls in Konkurrenzreaktionen wurde mit Dioxiran **1a** ein kinetischer Isotopeneffekt $k_H/k_D = 2.6$ (bei $0^\circ C$) für die Sauerstofffunktionalisierung von Et_3SiH gegenüber Et_3SiD ermittelt.

Die bescheidene Größe des H/D-Isotopeneffekts und die Tatsache, daß die Sauerstofffunktionalisierung der Si-H-Bindungen durch Dioxirane unter vollständiger Retention der Konfiguration verläuft, legen die Vermutung nahe, daß freie Silylradikale R_3Si^\cdot nicht an diesem Sauerstofftransfer beteiligt sind. Obwohl die konfigurative Stabilität der Silylradikale beträchtlich ist, ist eine vollständige Konfigurationsretention in Radikalprozessen unwahrscheinlich^[12]; z. B. liefert die Photolyse von (-)- α -Naph(Ph)(Me)Si-OCOCH₃ in CCl_4 α -Naph(Ph)(Me)SiCl in 64% optischer Reinheit^[12]. Andererseits ist bekannt, daß Insertionen von Dichlor- oder Dibromcarbenen in die Si-H-Bindung von (+)-**2c** unter mehr als 95% Konfigurationsretention verlaufen^[13]. Darüber hinaus ähnelt der k_H/k_D -Wert von 2.6, der hier mit Dioxiran **1a** für die Reaktion mit Et_3SiH (D) erhalten wurde, eher dem Wert der Insertion von Dichlorcarben^[14] in nBu_3SiH ($k_H/k_D = 1.23$) als dem des elektrophilen Angriffs von Ozon auf nBu_3SiH ($k_H/k_D = 6.9$)^[15]. Deswegen wird in Anlehnung an die Carbeninsertionen ein Oxenmechanismus für die Oxidation von Silanen mit Dioxiranen vorgeschlagen. Dabei könnte der „butterfly“-Drei-Zentren-Übergangszustand **4** durchlaufen werden, dessen Analogon wahrscheinlich bei der Sauerstofffunktionalisierung von Kohlenwasserstoffen mit Dioxiranen eine Rolle spielt^[12]. Der alternative Fünf-Zentren-Übergangszustand **4'** ist ebenfalls in Übereinstimmung mit allen gegenwärtig zugänglichen experimentellen Fakten zu diesem neuartigen Sauerstoffinsertionsprozeß, bei dem als angreifende Spezies das Dioxoxydiradikal aus dem Peroxidbindungsbruch des Dioxirans fun-

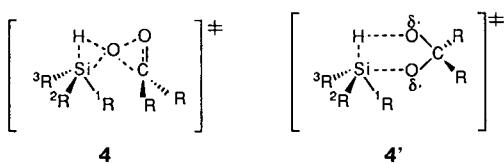
[*] Prof. W. Adam, Dr. R. Mello

Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. R. Curci
CNR Centre „Metodologie Innovative di Sintesi Organiche“,
Chemistry Department, University of Bari
Via G. Amendola 173, I-70126 Bari (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347 „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium (1989–1990).

giert^[16]. Allerdings muß dann vorausgesetzt werden, daß die Peroxidbindungshomolyse nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Andernfalls würde die beobachtete Kinetik 2. Ordnung (1. Ordnung bezüglich Dioxiran sowie Silan) nicht zum Vorschlag **4'** passen.



Wir fassen zusammen, daß der Oxenmechanismus am besten mit den gegenwärtigen experimentellen Fakten zur Sauerstofffunktionalisierung von Silanen in Einklang ist. Vom präparativen Standpunkt aus ist wichtiger, daß eine bequeme, ergiebige und stereospezifische Direktumwandlung der Silane **2** in die Silanole **3** zugänglich gemacht wurde.

Eingegangen am 23. März 1990 [Z 3871]

- [1] Übersichtsartikel: a) W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 205; b) R. W. Murray, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1187; c) R. Curci in A. L. Baumstark (Hrsg.): *Advances in Oxygenated Processes*, Vol. 2, JAI, Greenwich (CT) 1990, Kapitel 1.
- [2] R. Mello, M. Fiorentino, C. Fusco, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6749.
- [3] R. Corriu, C. Guerin, J. Moreau, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 43.
- [4] R. Tacke, H. Linoh, L. Ernst, U. Moser, E. Mutschler, S. Sarge, H. K. Cammenga, G. Lambrecht, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1229.
- [5] G. L. Larson, L. del Valle, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 11 (1981) 173.
- [6] L. H. Sommer, L. A. Ulland, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3469.
- [7] P. S. Bailey in H. H. Wasserman (Hrsg.): *Ozonization in Organic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1982, S. 329.
- [8] E. J. Corey, M. M. Mehrotra, A. U. Khar, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2472.
- [9] (+)-**2c** (Tabelle 1) wurde durch Reduktion von (-)- α -Naphthylphenylmethylenethoxysilan mit LiAlH₄[10] erhalten; die Silane **2a**, **b** sind kommerziell erhältlich.
- [10] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3271.
- [11] Die isolierten Silanole sind alle bekannt und wurden spektroskopisch identifiziert.
- [12] a) A. G. Brook, J. M. Duff, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2118; b) H. Sakurai, M. Murakami, M. Kumada, *ibid.* 91 (1969) 519.
- [13] A. G. Brook, J. M. Duff, D. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7567.
- [14] L. Spialter, W. A. Swansiger, L. Pazdernik, M. E. Freeburger, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) C25.
- [15] L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W. A. Swansiger, G. R. Buell, M. E. Freeburger, *Adv. Chem. Ser.* 112 (1972) 65.
- [16] S. A. Kafafi, R. I. Martinez, J. T. Herron in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Modern Models of Bonding and Delocalization*, VCH, FL-Deerfield Beach 1988.

Imidazo[1,2-e][1,3,5]triazepin-Derivate: erste Verbindungen mit einem neuen Heterocyclensystem**

Von Gerd Kaupp* und Klaus Sailer

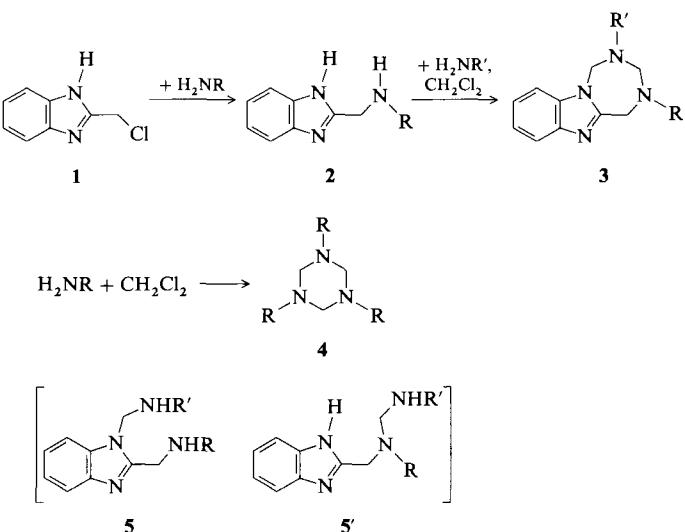
Zweikernige Heterocyclen mit vier Stickstoffatomen spielen in der belebten Natur eine bedeutende Rolle. So sind die

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. K. Sailer
Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesminister für Forschung und Technologie (Projekt 10 IVS 325) gefördert. Wir danken Herrn Sven Krüger für die Synthese der Verbindung **3e** und der Firma BASF, Ludwigshafen, für die gasförmigen Amine.

biologischen Wirkungen von Purinen, Pteridinen und verwandten Stoffklassen von kaum zu überblickender Vielfalt^[1]. Wir berichten über eine einfache Synthese eines neuen Tetraazaheterocyclensystems, in dem ein fünf- und ein siebgliedriger Ring miteinander verknüpft sind^[2].

Läßt man auf 2-Chlormethylbenzimidazol **1** Methylamin oder Ethylamin in Dichlormethan einwirken, so entstehen direkt **3a** (60%) bzw. **3b** (53%, dieses neben 34% **2b**).



- a:** $R=R'=CH_3$; **b:** $R=R'=C_2H_5$; **c:** $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$;
d: $R=H$, $R'=CH_3$; **e:** $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$

Bei diesen komplexen Reaktionen werden ohne Umlagerung zwei Äquivalente primäres Amin und zwei Äquivalente Dichlormethan unter mehrfacher HCl-Abspaltung so eingebaut, daß sich ein siebgliedriger Ring als Teil des bisher unbekannten Heterocyclensystems **3** bildet. Die hohe Bildungstendenz von **3** ist überraschend und weist auf eine hohe Stabilität hin.

Erwartungsgemäß kann die Synthese zweistufig durchgeführt werden; dabei wird zunächst **2** in Diethylether oder Chloroform synthetisiert. Dieses Verfahren ist aber nur dann vorzuziehen, wenn unterschiedliche Reste R und R' wie in **3c** (54%), **3d** (57%) und **3e** (88%) eingeführt werden sollen. Als Zwischenprodukte sind entweder **5** oder **5'** zu diskutieren, die nach Reaktion mit Dichlormethan zu **3** cyclisieren.

Die hohe Substitutionsbereitschaft von wasserfreiem Dichlormethan gegenüber primären Aminen ist erstaunlich. Dimethylamin als sekundäres Amin reagiert erst bei 70 °C im Druckgefäß mit Dichlormethan (zu Tetramethylmethylenediamin), cyclische Basen wie Pyrrolidin bei Raumtemperatur in Gegenwart von NaOH^[3]. Wir fanden unter unseren sehr milden Reaktionsbedingungen als Nebenprodukte geringe Mengen an **4a**, **b**, die offensichtlich ohne Mitwirkung weiterer Reagenzien aus Dichlormethan und primären Alkylaminen entstehen^[4]. Dies ist in Einklang mit den mechanistischen Vorstellungen.

Für Edukte wie das Theophyllinderivat **6**^[5] stellt sich die Frage der Regioselektivität, da die Reaktion zu Intermediaten analog **5** oder **5'** über die deprotonierten Imidazolsysteme führen sollte. Im Falle von **6** wird eine Cyclisierung nur zu N-7 unter Bildung von **7**, nicht aber zu N-9 (von **6**) gefunden. Dies ist im Einklang mit semiempirischen AM1- und PM3-Rechnungen^[6], nach denen **7** um 8.3 bzw. 6.2 kcal mol⁻¹ stabiler ist als das analoge Cyclisierungsprodukt zu N-9 (von **6**) und welche erkennen lassen, daß letzteres sterisch stark gehindert wäre.