

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

[1,3]-CARBANIONISCHE UMLAGERUNGEN—SYNTHESE VON 1,3-BENZOXASILOLENEN

Olaf Böge^a; Eckhart Nietzschmann^a; Joachim Heinicke^b

^a Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle (Saale), BRD ^b Fachbereich Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, BRD

To cite this Article Böge, Olaf, Nietzschmann, Eckhart and Heinicke, Joachim(1992) '[1,3]-CARBANIONISCHE UMLAGERUNGEN—SYNTHESE VON 1,3-BENZOXASILOLENEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 71: 1, 25 — 29

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208034493

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034493>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

[1,3]-CARBANIONISCHE UMLAGERUNGEN— SYNTHESE VON 1,3-BENZOXASILOLENEN

OLAF BÖGE und ECKHART NIETZSCHMANN*

*Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Postfach 8, 0-4010 Halle (Saale), BRD*

und

JOACHIM HEINICKE

*Fachbereich Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald,
Soldtmannstr. 16, 0-2200 Greifswald, BRD*

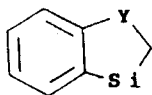
(Received May 8, 1992; in final form June 23, 1992)

2-Bromoaryloxy-chloromethyl-diorganosilanen react with sodium in a one-pot-reaction via metallation, [1,3]-carbanionic rearrangement and cyclization to give diorgano-1,3-benzoxasilolenes. The title compounds have been characterized by n.m.r. spectroscopic data and an alternative independent synthesis.

Key words: Metallation; carbanionic rearrangement; 1,3-benzoxasilolene

EINLEITUNG

Zur Darstellung benzokondensierter fünfgliedriger Silaheterocyclen (Abbildung 1) mit einem weiteren Heteroatom (N, O, S) kommen verschiedene metallorganische Syntheseverfahren zur Anwendung, die sich in den Ausgangsverbindungen und deren Metallierbarkeit stark unterscheiden.



Y = N, O, S

ABBILDUNG I

Während für die Synthese des 1,3-Benzazasilolins (Y = NR) ein komplexer Reaktionsverlauf diskutiert wird,^{1,2} der über eine Arinzwischenstufe und über ein durch Metallierung erzeugtes N-Ylid verläuft, gelingt die Darstellung des homologen Schwefelderivates (Y = S) durch zweifache Lithiierung des Thioanisols, sowohl in der ortho-Position als auch an der S—CH₃-Gruppe und anschließende Umsetzung mit Diorganodichlorsilanen³ im Sinne einer Eintopfreaktion. Eine analoge Verfahrensweise zur Darstellung der 1,3-Benzoxasilolene (Y = O) ist nicht möglich, da selbst bei großem Lithiumalkyl-Überschuß die Umsetzung von Anisol lediglich zur Monometallierung in ortho-Position führt.⁴

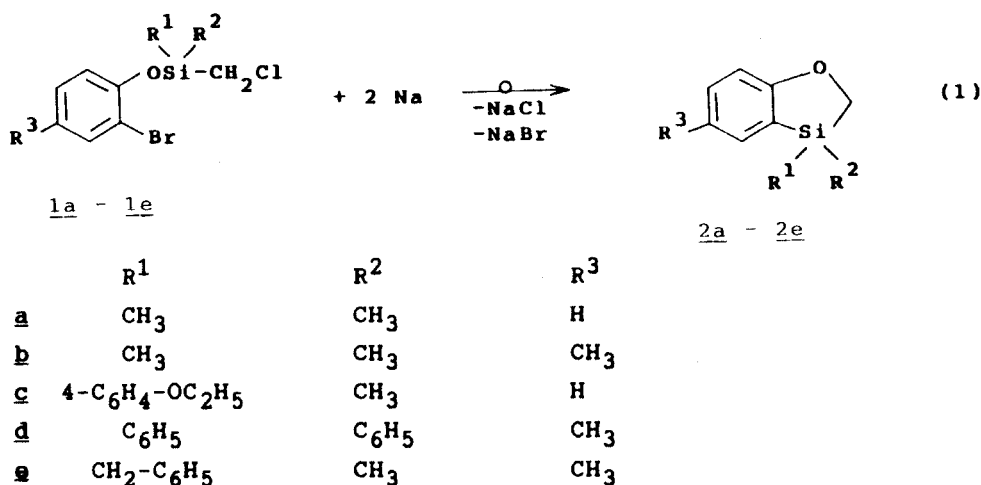
Im Zusammenhang mit vorangegangenen Studien über [1,3]-carbanionische Umlagerungsreaktionen wiesen wir auf einen einfachen Zugang zum 3,3-Dimethyl-1,3-benzoxasilolen und dabei auftretende Nebenreaktionen hin. Da uns diese Substanzgruppe für weiterführende thermochemische Untersuchungen von Interesse erscheint, berichten wir in der vorliegenden Arbeit zunächst über eine Verbesse-

nung der Ausbeuten, die Variation der Reste am Silizium und die Entwicklung einer Alternativsynthese.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die als Ausgangsverbindungen benötigten 2-Bromoaryloxy-chlormethyldiorganosilane **1a–1e** werden aus den entsprechenden Phenolen und Chlormethyldiorganochlorsilanen unter Verwendung von Triethylamin als HCl-Akzeptor dargestellt und destillativ gereinigt.

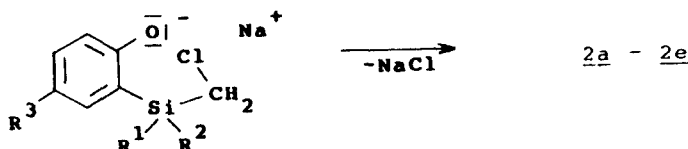
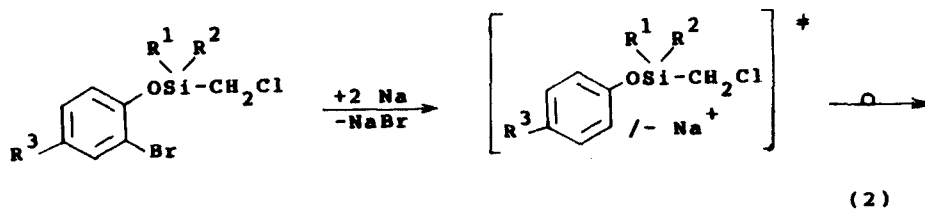
Die 2-Bromoaryloxy-chlormethyldiorganosilane **1a–1e** reagieren mit 2 Äquivalenten fein suspendierten Natriums in siedendem Toluol zu den 3,3 -Diorgano-1,3-benzoxasilolenen **2a–2e** [Gleichung (1)].



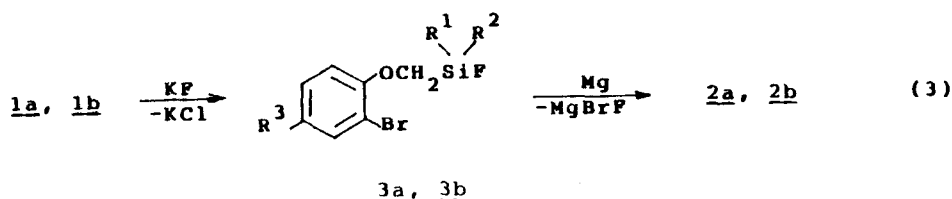
Als Ergebnis dieser Umsetzung, die als Eintopfreaktion ausgeführt wird, sind **2a** und **2b** in Ausbeuten von 57–66% isolierbar. Die Ausbeute verringert sich mit der Einführung sperriger Gruppen am Silizium (**2c–2e**).

Der Vorteil dieser Synthesever variante gegenüber der Metallierung mittels Butyllithium⁵ ist darin zu sehen, daß die unter den dort gewählten Bedingungen auftretende Si-O-Bindungsspaltung mit nachfolgender Alkylierung am Silizium verhindert und Nebenreaktionen weitgehend zurückgedrängt werden.

Im Verlauf der Reaktion gemäß Gleichung (1) erfolgt vermutlich zunächst die Metallierung am Aromaten [Gleichung (2)]; die dabei gebildeten Natriumaryl-Spezies sind nicht stabil und reagieren im Sinne einer raschen intramolekularen [1,3]-Umlagerung unter Silylverschiebung und Si-C-Bindungs-Knüpfung.^{5–7} Der Ringschluß im letzten Reaktionsschritt entspricht einer normalen Williamson-Ethersynthese. Die analoge Umsetzung von **1a** unter Verwendung von Magnesium zur Metallierung erfordert nach Kozlikov *et al.*⁸ drastische Reaktionsbedingungen und führt ebenfalls zu **2a**, wie ein Vergleich der NMR-Daten zeigt, obwohl die Autoren ihre Ergebnisse anders interpretieren.



Um die Identität der 1,3-Benzoxasilolene **2a–2e** und den postulierten Reaktionsablauf zu überprüfen, wurde eine zweistufige Alternativsynthese entwickelt. Es ist bekannt, daß Chlormethyl-dimethylphenoxysilan mit Kaliumfluorid unter 1,2-Verschiebung der Phenolatgruppe vom Silizium zum Methylenkohlenstoff reagiert.⁹ Analog sind die o-bromsubstituierten Derivate **1a** und **1b** in die (2-Brom-



phenoxy)methyl-dimethylfluorsilane **3a** und **3b** überführbar. Die weitere Umsetzung mit Magnesium (Gl. (3)) liefert unter intramolekularer Si-C-Bindungsknüpfung ebenfalls die 1,3-Benzoxasilolene **2a** und **2b**, wie die NMR-spektroskopische Charakterisierung zeigt. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle I wiedergegeben. In den ¹H-NMR-Spektren von **2a–2e** erscheinen als besonders charakteristische Signale die der Methylenprotonen im Bereich von 3.92–4.33 ppm. Sie unterscheiden sich damit in ihrer Lage signifikant von denen der Ausgangsverbindungen **1a–1e**, wobei die Tieffeldverschiebung dieses Signals in **2a–2c** durch den benachbarten Arylrest hervorgerufen wird. In Nachbarstellung zu einem chiralen Siliziumatom beobachtet man für die diastereotopen Methylenprotonen ein Spektrum vom AB-Typ (**1c** und **2e**), für **1e** und **2c** kommt es jedoch zu einer zufälligen Äquivalenz dieser Signale. In den ²⁹Si-NMR-Spektren liegen die Signale im Erwartungsbereich und weisen die für die jeweiligen Substituenten typische Abhängigkeit der chemischen Verschiebung auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeiten wurden unter einer Argonatmosphäre ausgeführt und die verwendeten Lösungsmittel nach Standardvorschriften getrocknet und vor ihrer Verwendung frisch destilliert. Die Aufnahme der ¹H (200.13 MHz) und ²⁹Si (39.763 MHz) NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker gegen TMS als externen Standard.

Zur Darstellung der als Ausgangsverbindungen benötigten 2-Bromaryloxy-chlormethyldiorganosilane **1a–1e** wird das entsprechende Chlormethyldiorgano-chlorsilan zur äquimolaren Menge des 2-

TABELLE I

NMR-Daten der 2-Bromoaryloxy-chlormethyl-diorganosilane **1**, der 3,3-Diorgano-1,3-benzoxasilolene **2** und der (2-Brom-phenoxy)methyl-dimethylfluorsilane **3**

Verb.	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^1\text{H}$ -CH ₂ Si	SiCH ₃	(CDCl ₃)
1a	14.8	2.99	0.44	ArH: 6.74–7.60
1b	14.5	3.01	0.47	ArCH ₃ : 2.29; ArH: 6.79–7.39
1c	1.7	3.15/3.20 ^{a)}	0.69	OCH ₂ CH ₃ : 4.06 q/1.43 t; ArH: 6.80–7.68
1d	-12.9	3.52	–	ArCH ₃ : 2.28; ArH: 6.76–7.93
1e	10.0	2.91	0.34	ArCH ₃ : 2.25; SiCH ₂ Ph: 2.50/2.54 (² J(¹ H ¹ H)=14.2 Hz); ArH: 6.76–7.93
2a	7.1	3.93	0.44	ArH: 6.83–7.55
2b	7.1	3.95	0.46	ArCH ₃ : 2.35; ArH: 6.76–7.32
2c	1.35	4.07	0.73	OCH ₂ CH ₃ : 4.06 q/1.44 t; ArH: 6.91–7.51
2d	-3.5	4.33	–	ArCH ₃ : 2.31; ArH: 6.66–7.69
2e	6.5	3.92/3.96	0.42	SiCH ₂ Ph: 2.48; ArCH ₃ : 2.33; ArH: 6.75–7.32
3a	27.6 ^{b)}	3.74 ^{c)}	0.44 ^{d)}	ArH: 6.77–7.53
3b	26.9 ^{b)}	3.74 ^{c)}	0.45 ^{d)}	ArCH ₃ : 2.27; ArH: 6.80–7.36

a) ²J(¹H¹H) = 14.0 Hz; b) ¹J(²⁹Si¹⁹F) = 283 Hz; c) ³J(¹⁹F¹H) = 4.2 Hz;

d) ³J(¹⁹F¹H) = 7.4 Hz

Bromphenols und Triethylamin in Diethylether zugetropft und anschließend für zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und fraktioniert.

Beispielumsetzungen

3,3-Dimethyl-1,3-benzoxasilolen (2a). Methode (A) Zu 2.52 g (0.11 g-Atom) Natrium, suspendiert in 100 ml siedendem Toluol werden 15.3 g (54.7 mmol) 2-Bromphenoxy-chlormethyldimethylsilan **1a** in 25 ml Toluol gegeben und nach beendeter Zugabe für weitere 4 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen überführt man die Reaktionsmischung unter einer Argonatmosphäre portionsweise in eine Lösung von 5 g NaH₂PO₄ in 100 ml Wasser. Danach trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Toluol. Nach dem Trocknen der organischen Extrakte über Na₂SO₄ wird im Vakuum fraktioniert, wobei 5.9 g (65.7% d.Th.) **2a** vom Sdp. 62–64°C/267 Pa resultieren.

(2-Brom-4-methylphenoxy)methyl-dimethylfluorsilan (3b). Zu 1.75 g (30.1 mmol) KF (wasserfrei) in 25 ml Acetonitril werden 8.8 g (30 mmol) **1b** gegeben und für 12 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Acetonitril im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 25 ml Ether aufgenommen, filtriert und destilliert. Es resultieren 5.5 g (66.2% d.Th.) **3b** vom Sdp. 100°C/133 Pa.

3,3,5-Trimethyl-1,3-benzoxasilolen (2b). Methode (B) Zu 0.43 g (0.0177 g-Atom) Magnesium und 5 ml THF werden 2 Tropfen 1,2-Dibromethan gegeben und anschließend eine Lösung von 4.8 g (17.3 mmol) **3b** in 20 ml THF langsam zugetropft und für 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und eingeeengt. Man nimmt in 20 ml Ether auf und überführt die Reaktionsmischung in 30 ml Wasser. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend destilliert, wobei 2.0 g (64.8% d.Th.) **2b** anfallen.

Die weiteren in Tabelle II aufgeführten Verbindungen wurden den Beispielen entsprechend dargestellt.

TABELLE II
Daten zur Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 2 and 3

Verb.	Ansatz [mmol]	Ausbeute [%]	Sdp. [°C] (Pa)	Summenformel (Molmasse)	gef. [%] ber. C	H	Br
2a	54.7(A)	65.7	62-64	C ₉ H ₁₂ OSi	65.64	7.41	
	19.0(B)	60.9	(267)	(164.28)	65.80	7.36	
2b	51.1(A)	57.1	86-88	C ₁₀ H ₁₄ OSi	67.02	7.99	
	17.3(B)	64.8	(465)	(178.31)	67.36	7.91	
2c	32.4(A)	38.8	126-130	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ Si	70.83	6.84	
			(0.15)	(270.40)	71.07	6.71	
2d	17.5(A)	39.7	205-210	C ₂₀ H ₁₈ OSi	79.58	6.25	
			(2.7)	(302.45)	79.43	6.00	
2e	92.0(A)	21.4 ^{a)}	98-99	C ₁₆ H ₁₈ OSi	69.48	7.39	
			(0.25)	(254.40)	75.54	7.13	
3a	63.7	75.2	78-79	C ₉ H ₁₂ BrFOSi	41.14	4.71	30.29
			(67)	(263.18)	41.07	4.60	30.36
3b	30.0	66.2	100	C ₁₀ H ₁₄ BrFOSi	43.41	5.06	28.90
			(133)	(277.21)	43.33	5.09	28.82

a) **2e** ist durch mehrere Produkte verunreinigt (Gehalt ca. 70%)

LITERATUR

1. Y. Sato, Y. Ban, T. Aoyama und H. Shirai, *J. Org. Chem.*, **41**, 1962 (1976).
2. T. Aoyama, Y. Sato und H. Shirai, *J. Organomet. Chem.*, **118**, 1 (1976).
3. S. Cabiddu, C. Fattuoni, C. Floris und G. Gelli, *Heterocycles*, **27**, 1679 (1988).
4. G. P. Crowther, R. J. Sundberg und A. M. Sarpeshkar, *J. Org. Chem.*, **49**, 4657 (1984).
5. J. Heinicke, E. Nietzsche und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **243**, 1 (1983).
6. J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1003 (1952).
7. D. Hellwinkel, F. Lämmerzahl und G. Hofmann, *Chem. Ber.*, **116**, 3375 (1983).
8. W. L. Kozlikov, W. N. Bochkarev, N. S. Fedotov und W. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 2003 (1972).
9. J. J. Eisch und Ch. S. Chiu, *J. Organomet. Chem.*, **358**, C1 (1988).