

This article was downloaded by:

On: 28 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>

SYNTHESE VON O-HYDROXYPHENYL-ALKOXYMETHYLSILANEN DURCH [1,3](C)-SILYLVERSCHIEBUNG Synthesis of o-Hydroxyphenyl- alkoxymethylsilanes via [1,3]-(C)-Silyl Migration

Eckhart Nietschmann^a; Yahya Mrestani^a; Maik Liebau^a

^a Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, Saale

To cite this Article Nietschmann, Eckhart , Mrestani, Yahya and Liebau, Maik(1996) 'SYNTHESE VON O-HYDROXYPHENYL-ALKOXYMETHYLSILANEN DURCH [1,3](C)-SILYLVERSCHIEBUNG Synthesis of o-Hydroxyphenyl-alkoxymethylsilanes via [1,3]-(C)-Silyl Migration', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 116: 1, 65 — 76

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608040470

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608040470>

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.

SYNTHESE VON O-HYDROXYPHENYL-ALKOXYMETHYLSILANEN DURCH [1,3]-(O→C)-SILYL VERSCHIEBUNG

Synthesis of o-Hydroxyphenyl-alkoxymethylsilanes via [1,3]-(O→C)-Silyl Migration

ECKHART NIETZSCHMANN*, YAHYA MRESTANI und MAIK LIEBAU

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D 06099 Halle
(Saale)

(Received 25 January 1996; In final form 21 March 1996)

o-Haloaryloxy-alkoxymethylsilanes $\text{o-XC}_6\text{H}_4\text{OSiR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ react with sodium or magnesium by sonoactivation via metallation and [1,3]-(O→C)-silyl migration to the sodium or magnesium salts of the o-hydroxyphenyl-alkoxymethylsilanes. These can be protonated to the o-hydroxyphenyl-silanes $\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{SiR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ or reacted with chlorosilanes, diesterchlorophosphates, 2-haloacetic esters or acylhalides to give corresponding derivatives in a one pot synthesis.

Keywords: Metallation; [1,3]-(O→C)Silyl migration; o-hydroxyphenyl-alkoxymethylsilanes; silyl ethers; ethers and esters of hydroxyphenylsilanes; sonoactivation

EINLEITUNG

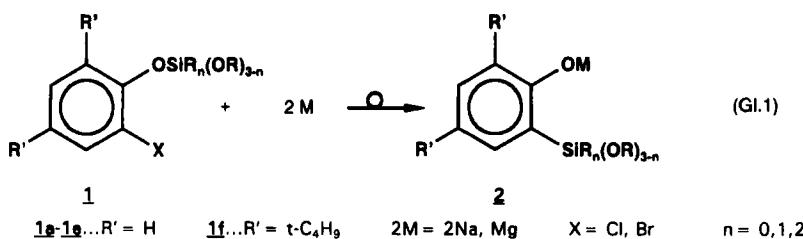
Funktionell substituierte Silane sind in weitem Umfang modifizierbar, sie verfügen teilweise über eine bemerkenswerte biologische Aktivität, sie finden Anwendung als Liganden und können in hypervalenten Stukturen auftreten. Eine Vielzahl von industriellen Einsatzmöglichkeiten werden in jüngster Zeit erschlossen. Mit Säuren und Carbonylen reagieren funktionell substituierte Aryltrimethylsilane leicht unter Carbodesilylierung durch Spaltung der Si-C-Bindung, so daß sie sich als Reagenzien in der organischen Synthese eignen.^{1,2} In Hydroxy-

*Neue Adresse: Eckhart Nietzschmann Fachhochschule Magdeburg Fachbereich Chemie, Am Kröketor 8, D-39104 Magdeburg

phenyltrimethylsilanen führt der +M-Effekt der OH-Gruppe zu einer geringen hydrolytischen und thermischen Stabilität, so daß diese und ihre Derivate als potentielle metallorganische Verbindungen betrachtet werden können. Unser Interesse gilt der Darstellung bifunktioneller o-Hydroxyphenylsilane. Durch die Einführung elektronenziehender Substituenten am Silizium sollte die Silizium-Arylkohlenstoff-Bindungsspaltung erschwert sein.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

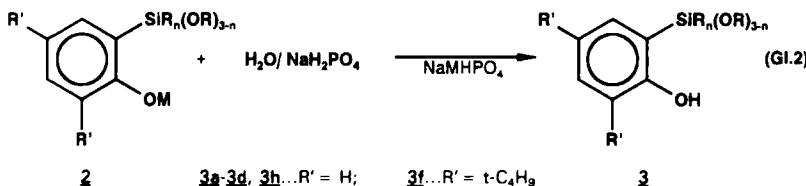
O-Chlorphenoxy-alkoxymethylsilane **1-Cl** reagieren mit zwei Äquivalenten fein suspendiertem Natrium in siedendem Toluol zu den o-alkoxysilyoxy-substituierten Natriumarylen, die eine rasche [1,3]-Umlagerungsreaktion unter Silizium-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung zu den Natrium-salzen der o-Hydroxy-aryl-alkoxymethylsilane **2-Na** eingehen.



Die Umsetzung der o-Bromphenoxy-alkoxymethylsilane mit Magnesium führt in gleicher Weise zu den Magnesiumsalzen **2-Mg**, wobei durch Ultraschallanregung die Reaktionszeiten wesentlich verkürzt und bessere Ausbeuten erzielt werden, wie die anschließenden Umsetzungen mit Trimethylchlorsilan gemäß GI.3 zeigen. Im Falle des sterisch anspruchsvollen Derivates **1f** erfolgt unter diesen Bedingungen keine Reaktion. Die Metallierung gelingt nur mit Natrium in siedendem Toluol.

Diese Synthesemethode knüpft an frühere Untersuchungen zur Darstellung von Diorganophosphor-, Triorganosilizium- und Triorganozinnverbindungen an.³⁻⁸ Während Phosphor(III)-Verbindungen vollständig und Zinnverbindungen teilweise zu Lasten der α -Metallierung reduziert werden, erweisen sich Phenoxy-alkoxymethylsilane als gegenüber der Reduktion stabile Systeme. Die mögliche Substitution der am Silizium gebundenen Alkoxygruppen durch die intermediär erzeugten Natrium- bzw. Magnesiumaryle erfolgt nicht, was auf einen intramolekularen Verlauf der schnellen [1,3]-Umlagerungsreaktion schließen lässt, der schon aus früheren Arbeiten bekannt ist³⁻⁵.

Die Protolyse der im Ergebnis der Metallierungs- und Umlagerungsreaktion gemäß GI.1 anfallenden Phenolate 2 mit einer wässrigen, schwach sauren Pufferlösung (GI.2) führt zu den Hydroxyphenylsilanen 3.



Die o-Hydroxyaryl-alkoxymethylsilane 3 fallen als destillierbare Flüssigkeiten an. Als difunktionelle Verbindungen weisen diese am Phenolatsauerstoff ein nucleophiles und am Silizium ein elektrophiles Reaktionszentrum auf. In der Folge tritt während der Destillation eine teilweise Kondensation unter Bildung der Cyclen 8 auf. Nach mehrwöchigem Stehen der freien Silylphenole 3 unter Argonatmosphäre bildet sich nur aus 3a das cyclische Derivat 8a. Mit zunehmender Zahl der Alkoxygruppen nimmt die Stabilität von 3 gegenüber protischen Reagentien, insbesondere Wasser, zu. Eine vollständige Hydrolyse des o-Hydroxyphenyl-trimethoxysilans 3c wird auch nach 2-monatigem Stehen in einem THF-Wasser-Gemisch nicht beobachtet. Die Untersuchungen zur Protodesilylierung mit trockenem Chlorwasserstoff in Methanol weisen nach 300 min für 3a kein, für 3b 30% und für 3c 62% noch unumgesetztes Silylphenol 3 auf. Das o-Hydroxyphenyl-trimethylsilan reagiert innerhalb 30 min quantitativ zu Phenol unter Spaltung der Si-Aryl-C-Bindung. Dies verdeutlicht, daß mit zunehmender Anzahl der Sauerstoffatome am Silizium die Stabilität der Silizium-Arylkohlenstoff-Bindung in diesen Verbindungen zunimmt.

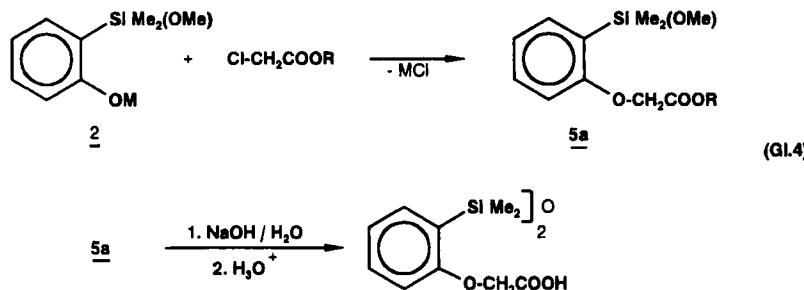
Die im Ergebnis der Metallierungs- und [1,3]-Umlagerungsreaktion gemäß GI.1 resultierenden Phenolate 2 können anschließend mit reaktiven Halogenverbindungen umgesetzt werden. So sind Veretherungen oder Veresterungen an der Phenolatfunktion ohne Zwischenisolierung direkt als Eintopfreaktionen möglich. Einige der O-funktionalisierten Derivate sollen als Ausgangskomponenten für Cyclisierungsreaktionen Anwendung finden.

Die nach Umsetzung mit Trimethyl- oder Methyldimethoxychlorsilan gemäß GI.3 erhaltenen Silylether 4 fallen als mäßig hydrolysestabile Flüssigkeiten an. Mit steigender Zahl der Alkoxygruppen weisen sie eine sinkende thermische Stabilität auf. Während der Destillation erfolgt unter Eliminierung entsprechender Methylsiloxane die Bildung der benzokondensierten achtgliedrigen cyclischen Derivate 8b und 8c als Nebenprodukte. In den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte treten für die Cyclen 8 noch keine Signale auf. Die abgespaltenen Methylsiloxane wurden isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

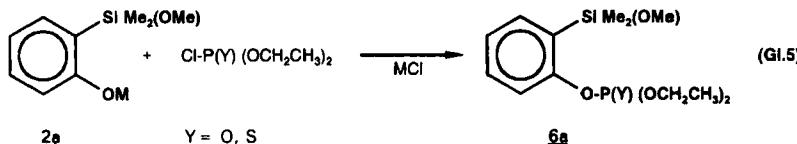


Mit Methanol lassen sich die Silylether **4** in Gegenwart katalytischer Mengen einer Säure in mäßigen Ausbeuten (25–35%) in die o-Hydroxyaryl-alkoxymethylsilane überführen, was durch eine teilweise protolytische Spaltung der Silizium-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Phenol bedingt ist.

Die Umsetzung des gemäß GI.1 erhaltenen o-Silyl-natrium-phenolates **2-Na** mit Chloressigsäureestern im Sinne einer Eintopfreaktion verläuft nach mehrstündigen Reaktionszeiten unter Veretherung am Phenolatsauerstoff und Bildung von **5a** (GI.4). Nach alkalischer Verseifung und Protolyse kann die o-silylierte Phenoxyessigsäure **5** isoliert werden, wobei infolge der wäßrigen Aufarbeitung diese in der Siloxanstruktur vorliegt, wie die chemische Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Resonanzsignals bei -1,9 ppm belegt.



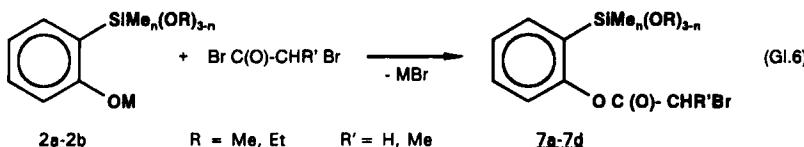
Die Reaktion des Silyl-natriumphenolates **2-Na** mit Phosphorsäurediester-chloriden führt in guter Ausbeute zum o-silylierten Phosphorsäure-aryl-alkylester **6a** (GI.5).



Die Umsetzung der o-Silyl-magnesium-phenolate **2-Mg** mit Carbonsäurechloriden gemäß GI. 6 erfolgt bei -78°C unter intensivem Rühren und anschließendem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Führt man diese

Reaktion bei Temperaturen oberhalb -25°C aus, so beobachtet man in den ^{29}Si -NMR-Spektren Nebenprodukte, die auf eine Acylierung und Halogenierung am Silizium hinweisen.

Die Carbonsäure-o-silylphenylester **7** fallen nach der Destillation als viskose Flüssigkeiten an.



Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Charakterisierung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liegen in den Erwartungsbereichen für die jeweiligen Strukturelemente.

Bemerkenswert ist die Tieffeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale der freien o-Hydroxyphenyl-silane **3** um 5 bis 10 ppm gegenüber denen der homologen Silylether **4** und denen gleichartig substituierter Aryl-alkoxyalkylsilane.⁹ Diese Tieffeldverschiebung könnte durch eine Wechselwirkung der Silylgruppe mit der orthoständigen OH-Gruppe verursacht sein. Die OH-Banden in den IR-Spektren liegen mit 3550 cm^{-1} im Erwartungsbereich und weisen aufgrund ihrer Breite auf ein Assoziationsverhalten hin. Im Falle des sterisch anspruchsvollen Derivates **3f** tritt dagegen eine scharfe Bande bei 3356 cm^{-1} auf, das Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **3f** ist bemerkenswert zu tiefem Feld verschoben.

In den ^1H -NMR-Spektren der 2-Brompropionsäure-(o-dialkoxyethylsilylphenyl)ester **7b** und **7h** erscheinen zwei Signale für die am Silizium gebundenen Alkoxygruppen, was auf eine Behinderung der freien Rotation infolge der sterischen Ansprüche dieser Gruppen zurückgeführt werden kann.

Durch fraktionierte Kristallisation aus einem Dichlormethan-Hexan-Gemisches gelingt die Trennung der diastereomeren benzokondensierten Cyclen **8b** aus dem nach der Destillation und Kristallisation erhaltenen 1:1-Diastereomerengemisch.

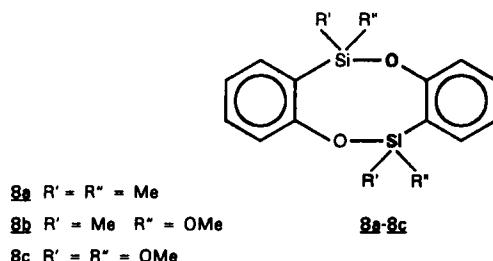


TABELLE I NMR-Daten der o-Hydroxyphenyl-alkoxymethylsilane **4** und deren Derivate $R_n(OR)_{3-n}SiC_6H_4OE$

Verbindung	R	OR	n	SiCH ₃	SiOR	δ^1H [ppm] ($CDCl_3$)		$\delta^{29}Si$ [ppm]		
						C_dH_4	OSiCH ₃	OE	ArSi	OSiR
3a	Me	OMe	2	0,46	3,62	6,85-7,56m	OH	8,21	17,1	$\nu^*(OH)$ 3350 cm ⁻¹ br
3b	Me	OMe	1	0,39	3,58	6,83-7,36m	OH	8,69	-8,7	$\nu^*(OH)$ 3350 cm ⁻¹ br
3c	OMe	0	-	3,64	7,24-7,56m	OH	7,94	-53,6	$\nu^*(OH)$ 3360 cm ⁻¹ br	
3d	OEt	0	-	1,25t; 3,88q	6,83-7,40m	OH	8,24	-56,2	$\nu^*(OH)$ 3355 cm ⁻¹ br	
3f	Me	OMe	2	0,84	3,96	7,82d-7,45d J 2,4Hz	C_4H_9 1,74; C_4H_9 1,89 OH	8,4	$\nu^*(OH)$ 3356 cm ⁻¹	
3h	Me	OEt	1	0,39	1,25t; 3,84q	6,80-7,34m	OH	8,75		
4a	Me	OMe	2	0,48	3,60	6,48-7,33m	0,43	8,69	-13,1	
4b	Me	OMe	1	0,36	3,54	6,65-7,65m	0,32	7,61	17,1	
4c	OMe	0	-	3,60	6,52-7,49m	0,30	-14,6	18,4		
4d	OEt	0	-	3,72q; 1,08t	6,62-7,68m	0,18	-53,6	18,7		
4e	Me	OMe	1	0,24	3,54	6,72-7,30m	0,37	-56,4	18,9	
5a	Me	OMe	2	0,39	3,52	6,60-7,52m	Si(OMe) ₂ 3,61 O-CH ₂ -COO-CH ₃ 4,54 3,71	-15,1	-44,1	
5	Me	OMe	2	0,42	3,38	6,81-7,52m	O-CH ₂ -COOH 4,69 OP(O)-CH ₂ -CH ₃ 4,11m 1,24m	-1,1		
6a	Me	OMe	2	0,28	3,37	6,85-7,42m	C(O)-CHBr-CH ₃ 4,58q 1,95d	6,5	$\delta^{31}P$ 6,2 ppm	
7a	Me	OMe	2	0,38	3,37	6,85-7,56m	C(O)-CHBr-CH ₃ 4,60q 1,95d	4,58q 1,95d	$\nu^*(CO)$ 1765 cm ⁻¹ $\delta^3J(HCBr-CH_3)$ 7Hz	
7b	Me	OMe	1	0,35	3,50	7,00-7,62m	C(O)-CHBr-CH ₃ 4,60q 1,95d	-15,5	$\nu^*(CO)$ 1765 cm ⁻¹ $\delta^3J(HCBr-CH_3)$ 7Hz	
7h	Me	OEt	1	0,37	CH ₃ 1,20m OCH ₂ 3,75m	7,07-7,72m	C(O)-CHBr-CH ₃ 4,58q 1,95d	-21,8	$\nu^*(CO)$ 1768 cm ⁻¹	
7g	Me	OMe	1	0,30	3,47	7,18-7,72m 6,72-7,25m	C ₆ H ₄ COO 8,20 dd	-15,5		
8a	Me	Me	2	0,54	3,77*	6,86-7,41m	11,7	-16,7*		
8b	Me	OMe	1	0,47*	3,80	3,77	6,93-7,66m	-17,4		
8c	OMe	0	-	0,49	3,77	6,93-7,66m	-58,7			

ZUSAMMENFASSUNG

O-Halogenaryloxy-alkoxymethylsilane **1** reagieren mit 2 Äquivalenten Natrium oder mit Magnesium nach Metallierung unter [1,3]-(O \rightarrow C)-Silyl-Verschiebung und Si-C-Bindungsknüpfung zu den Na- bzw. Mg-Salzen der o-Hydroxyphenyl-alkoxymethylsilane **2**. Die Protolyse der erhaltenen o-Silylphenolate **2** führt zu den difunktionellen o-Hydroxyaryl-alkoxy-methylsilanen **3**, die mit zunehmender Zahl Alkoxygruppen eine höher Stabilität gegenüber protischen Reagenzien aufweisen. Die Umsetzung der o-Silylphenolate mit Chlorsilanen, Chloressigsäureestern, Phosphorsäure-diesterchloriden und Carbonsäurehalogeniden zur Veretherung oder Veresterung an der Phenolatfunktion ist im Sinne einer Ein-topfreaktion möglich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre ausgeführt und die verwendeten Lösungsmittel nach Standardvorschriften getrocknet und vor ihrer Verwendung frisch destilliert. Die Aufnahme der ^1H (200,13 MHz), ^{13}C (50,327 MHz), ^{31}P (81,026MHz) und ^{29}Si (39,763MHz)-NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker gegen TMS bzw. H_3PO_4 (85%) als externen Standard.

Zur Darstellung der als Ausgangsverbindungen benötigten Chloralkoxymethylsilane wird das entsprechende Chlormethylsilan mit dem Alkohol nach dem Zutropfen bei Raumtemperatur bis zum Ende der HCl-Entwicklung bei 60°C erhitzt und anschließend fraktioniert.¹⁰⁻¹⁴

Die o-Haloaryloxysilane **1** werden nach zwei Methoden dargestellt, für die je ein typisches Beispiel vorgestellt wird. Die Daten zur Charakterisierung von **1** sind in Tabelle 2 zusammengefasst 1.a) Zu 46,3 g (267 mmol) o-Bromphenol werden bei 60°C innerhalb von 3 h 33,3 g (270 mmol) Dimethylmethoxychlor-silan zugetropft. Man erhitzt bis zum Ende der HCl-Entwicklung und fraktioniert über eine Kolonne. Es resultieren 34,4 g (52% d.Th.) o-Bromphenoxy-dimethylmethoxysilan **1a-Br** ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{BrSi}$, MG 261,17) Sdp. 75–76°C (1mm Hg); NMR [ppm] (CDCl_3) $\delta^1\text{H}$: 0,28 SiCH₃, s, 6H; 3,59 SiOCH₃, s, 3H; 6,79–7,55 ArH, m, 4H; $\delta^{29}\text{Si}$: -1,9; $\delta^{13}\text{C}$: SiC -3,0; SiOC 50,4; C¹O 151,7; C²Br 115,1; C³ 133,4; C⁴ 123,0; C⁵ 128,3; C⁶ 120,6

1.b)

Zu 35,8 g (200 mmol) o-Bromphenol und 20,2 g (200 mmol) Triethylamin gelöst in 150 ml Ether werden bei Raumtemperatur 29,1 g (200 mmol) Meth-

TABELLE II Daten zur Darstellung und Charakterisierung der o-Haloaryloxyalkoxymethylsilane 1

Verbindung	Ansatz [mmol]	Ausbeute [%] (Methode)	Sdp. [°C] /mmHg	Formel (Molmasse)	ber: C		
					ber: C gef:	H	Br/Cl [%]
1a-Br	200	52 (a)	75–76/1	C ₉ H ₁₃ O ₂ BrSi (261,17)	41,39 48,94	5,02 5,12	30,59 30,72
1b-Br	200	69 (b)	85/1	C ₉ H ₁₃ O ₃ BrSi (277,17)	38,99 39,17	4,73 4,83	28,83 28,67
1c-Br	180	52 (a)	122–124/4	C ₉ H ₁₃ O ₄ BrSi (293,17)	36,87 36,55	4,47 4,37	27,25 27,38
1a-Cl	330	60 (a)	72–73/2	C ₉ H ₁₃ O ₂ ClSi (216,72)	49,88 49,95	6,05 5,87	16,36 16,79
1b-Cl	330	33 (a)	82–83/2	C ₉ H ₁₃ O ₃ ClSi (232,72)	46,45 46,56	5,63 5,23	15,23 15,67
1c-Cl	250	60 (a)	90–92/2	C ₉ H ₁₃ O ₄ ClSi (248,72)	43,46 43,14	5,27 5,12	14,25 14,56
1d-Cl	330	45 (a)	105–106/1	C ₁₂ H ₁₉ O ₄ ClSi (290,80)	49,56 49,67	6,59 6,69	12,19 12,43
1d-Br	200	60 (a)	110–112/0,5	C ₁₂ H ₁₉ O ₄ BrSi (335,25)	42,99 43,17	5,71 5,83	23,83 23,69
1f-Br	250	58 (b)	88–90/0,01	C ₁₇ H ₂₉ O ₂ BrSi (373,38)	54,68 54,32	7,83 7,68	21,40 21,12
1h-Br	250	75 (b)	62–65/0,1	C ₁₁ H ₁₇ O ₃ BrSi (305,22)	43,28 43,56	5,61 5,49	26,17 26,39
1h-Cl	250	65 (a)	95–96/2	C ₁₁ H ₁₇ O ₃ ClSi (260,77)	50,66 50,03	6,57 6,35	13,59 13,71

ydilmethoxychlorsilan zugetropft. Man erhitzt 3 h am Rückfluß, filtriert vom Niederschlag ab, wäscht diesen mit Ether und fraktioniert. Es resultieren 30,8 g (69% d.Th.) o-Bromphenoxy-methyldimethoxysilan **1b-Br** (C₉H₁₃O₃BrSi, MG 277,17), Sdp. 85°C (1mm Hg); NMR [ppm] (CDCl₃) δ¹H: 0,26 SiCH₃, s, 3H, 3,63 SiOCH₃, s, 6H; 6,72–7,45 ArH, m, 4H; δ²⁹Si: –45,3.

2. Metallierungs- und [1,3]-Umlagerungsreaktion:

2.1.

5 g (0,21 g-Atom) Natrium werden in 150 ml siedendem Toluol mit einem Hershberg-Rührer suspendiert. Zu der noch siedenden Suspension tropft man unter kräftigem Rühren 21,6 / g (100 mmol) o-Chlorphenoxy-dimethylmethoxysilan **1a-Cl** so schnell zu, daß der Rückfluß erhalten bleibt. Man erhitzt noch 30 min am Rückfluß. Die so erhaltene tiefblaue Suspension wird im Sinne von Eintopfreaktionen mit den Halogenverbindungen umgesetzt.

2.2.

2,67 g (0,11 g-Atom) Magnesium in 75 ml Tetrahydrofuran versetzt man mit 2 Tropfen 1,2-Dibromethan und bringt den Kolben in ein Ultraschallbad (35 kHz, 240 W). Nach dem Anspringen der Reaktion tropft man 25,4 g (100 mmol) o-Bromphenoxy-methyldimethoxysilan **1b-Br** innerhalb 2 h bei 40–50°C zu. Die so erhaltene Lösung des Magnesiumphenolates **2-Mg** kann anschließend protolyisiert oder mit Halogenverbindungen umgesetzt werden. Die Daten zur Darstellung und Charakterisierung von **3** und deren Derivaten **3**.

3,5-Di-tert.-butyl-2-hydroxyphenyl-methoxydimethylsilan **3f**: Die durch Umsetzung von 7,3 g (23 mmol) (3,5-Di-tert.-butyl-2-bromphenoxy)-methoxydimethylsilan **1f-Br** mit 1,15 g (0,05 g-Atom) Natrium gemäß 2.1. erhaltene Suspension wird unter Argonatmosphäre portionsweise in 250 ml einer wäßrigen NaH_2PO_4 -Lösung (30 g) überführt. Nach Abtrennung der organischen Phase und wiederholter Extraktion mit Ether wird diese über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend fraktioniert. Es resultieren 4,4 g (65% d. Th.) **3f** vom Sdp. 125–128°C (0,006 mm Hg). Analog sind **3a–3d** durch Hydrolyse der Natriumphenolat-Suspension **2-Na** oder der Magnesiumphenolat-Lösung **2-Mg** zugänglich. Bei der Destillation von **4a–4c** fallen jeweils die cyclischen Derivate **8a–8c** als Nebenprodukte an, die anschließend kristallisieren¹⁴.

4.a) o-Methoxydimethylsilylphenyl-trimethylsilylether **4a**: Zu der nach 2.1. frisch dargestellten Suspension tropft man bei 40°C unter Rühren 10,8 g (100 mmol) Trimethylchlorsilan zu und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach der Filtration über Kieselgur und dem Waschen des Niederschlages mit Toluol wird fraktioniert destilliert. Es resultieren 14,2 g **4a** (61% d. Th.), Sdp. 72°C (0,5 mm Hg); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3) [ppm] CSi –1,6; OSiC 0,54; OCH₃ 54,6; C¹Si 127,2; C²O 160,1; C³ 116,8; C⁴ 131,0; C⁵ 120,7; C⁶ 135,6.

Analog Sind **4b–4d** Zugänglich.

4.b)

o-Dimethoxymethylsilylphenyl-dimethoxymethylsilylether **4e**: Zu der nach 2.2. aus 22,1 g (80 mmol) **1b-Br** und 1,9 g Magnesium in 70 ml THF erhaltenen Lösung tropft man bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren 11,2 g (80 mmol) Methyldimethoxylchlorsilan, gelöst in 10 ml THF. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß und engt bei Raumtemperatur ein. Den Rückstand nimmt man in 50 ml Hexan auf und filtriert. Fällt beim Einengen erneut MgCl_2 aus, wird nochmals in Hexan aufgenommen und filtriert. Aus der fraktionierten Destillation resultieren 12,6 g **4e** (52% d. Th.) Sdp. 75–78°C (0,01 mm Hg) und 5,4 g **8b**, Sdp. 120–125°C (0,01 mm Hg)

TABELLE III Daten zur Darstellung und Charakterisierung der o-Hydroxyphenyl-alkoxymethylsilane 3 und deren Derivate 4–8

Verbin- dung	Ansatz [mmol]	Ausbeute [%]	Sdp. [°C]/ mm Hg	Formel (Molmasse)	ber. C gef.	H [%]	Br	m/e
3a	110	54	72/1	C ₉ H ₁₄ O ₂ Si (182,29)	59,29 59,45	7,74 7,85		182
3b	90	56	75/0,1	C ₉ H ₁₄ O ₃ Si (198,29)	54,51 55,21	7,12 6,88		198
3c	75	62	82–83/0,3	C ₉ H ₁₄ O ₄ Si (214,29)	50,44 51,12	6,58 6,78		214
3d	80	71	88–89/0,25	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ Si (256,36)	56,21 56,06	7,86 7,94		256
3f	25	65	125–128/0,006	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ Si (294,49)	69,32 69,25	10,27 10,31		294
3h	80	68	80–83/0,1	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ Si (226,33)	58,37 59,04	8,01 7,73		226
4a	100	61	72/0,5	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (254,47)	56,64 55,89	8,72 8,21		
4b	150	56	96/0,5	C ₁₂ H ₂₂ O ₃ Si ₂ (270,47)	53,29 53,18	8,20 7,88		
4c	150	42	86–87/0,25	C ₁₂ H ₂₂ O ₄ Si ₂ (286,47)	50,31 50,45	7,74 7,38		
4d	120	45	125–126/0,5	C ₁₅ H ₂₈ O ₄ Si ₂ (328,53)	54,83 55,03	8,60 8,16		
4e	80	52	75–78/0,01	C ₁₂ H ₂₂ O ₅ Si ₂ (302,45)	47,65 47,56	7,33 7,28		
5a	100	36	97–100/0,05	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ Si (254,34)	58,36 58,28	5,51 5,45		254
5	18	56	Fp: 118–120	C ₂₀ H ₂₆ O ₂ Si ₂ (434,57)	55,27 54,91	6,03 6,78		
6a	64	48	132–135/0,05	C ₁₃ H ₂₃ O ₅ PSi (318,36)	49,04 49,20	7,28 7,02		
7a	100	68	85–88/0,01	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ BrSi (317,24)	45,43 45,12	5,40 5,22	25,18 26,04	318
7b	90	51	104–108/0,03	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ BrSi (333,23)	43,25 43,60	5,14 5,45	23,97 24,15	319 (M-15)
7h	95	56	105–110/0,03	C ₁₄ H ₂₁ O ₄ BrSi (361,29)	46,54 46,18	5,86 5,71	22,11 22,18	347 (M-15)
7g	20	72	120/0,006 Fp: 52	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ Si (302,48)	63,55 63,68	6,00 6,14		
8a	23	120–125/2 Fp: 89		C ₁₆ H ₂₀ O ₂ Si ₂ (300,48)	63,97	6,71		300
8b	22	155/1,5 Fp: 118–125		C ₁₆ H ₂₀ O ₄ Si ₂ (332,48)	57,80 57,63	6,06 6,15		332
8c	28	130–135/0,05 Fp: 90–92		C ₁₆ H ₂₀ O ₆ Si ₂ (364,48)	52,72 52,31	5,53 5,72		364

5. o-Dimethylmethoxysilyl-phenoxyessigsäuremethylester **5a**: Zu der gemäß 2.1. aus 5,0 g Natrium und 21,7 g (100 mmol) **1a-Cl** dargestellten Reaktionsmischung werden bei Raumtemperatur 10,8 g (100 mmol) Chloressigsäuremethylester zugetropft und anschließend für 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach Filtration vom Niederschlag wird destillativ aufgearbeitet. Es resultieren 9,1 g **5a** vom Sdp. 97–100°C (0,05 mm Hg).

5,0 g (18 mmol) **5a** werden mit 1,1 g (21 mmol) KOH in 5 ml Wasser und 5 ml Methanol 12 h bei 60°C gerührt. Anschließend engt man im Vakuum ein und nimmt den Rückstand in der gerade ausreichenden Menge Wasser auf. Man säuert mit 2%-iger Salzsäure an und extrahiert mit Ether. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 2,2 g (56% d. Th.) **5b** vom Fp. 118–120°C.

6. Analog zu **5a** ist **6a** nach Umsetzung von 14 g (64 mmol) **1a-Cl** und 2,9 g Natrium gemäß 2.1. und anschließender Zugabe von Phosphorsäurediethylesterchlorid (8,3 g, 64 mmol) zugänglich. Ausbeute: 9,5 g (48% d. Th.) Sdp. 135°C (0,05 mm Hg)

7. 2-Brompropionsäure-(o-methyldimethoxysilyl-phenyl)ester **7b**: Zu dem durch Umsetzung von 27,7 g (100 mmol) **1b-Br** mit 2,7 g (0,11 g-Atom) Magnesium gemäß 2.2. erhaltenen Phenolat **2b-Mg** werden bei –78°C 20,8 g (100 mmol) 2-Brompropionsäurebromid gelöst in 20 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei MgBr₂ ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung werden 10 ml Dioxan zugefügt. Man filtriert und engt die Lösung im Vakuum ein. Nach dem Aufnehmen in Hexan wird nochmals vom Niederschlag abfiltriert und anschließend fraktioniert. Man erhält 16,8 g (51% d.Th.) **7b** vom Sdp. 104–108°C (0,03 mm Hg); δ¹³C (CDCl₃) [ppm]: SiC –4,2; SiOC 50,3; CCH₃ 21,5; CHBr 39,8; C(O) 168,6; C¹Si 126,6; C²O 155,2; C³ 121,2; C⁴ 131,5; C⁵ 125,7; C⁶ 136,1. Analog wird bei der Darstellung von **7a**, **7h** und **7g** verfahren.

Der Deutschen Akademie der Naturforscher LEOPOLDINA danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- [1] F. Effenberger und W. Spiegler, *Chem. Ber.*, **118**, 3900 (1985).
- [2] C. Eaborn und R.W. Bott, *Organometallic Compounds of Group IV Elements* Vol. 1, Part 1, Marcel Dekker, New York 1968
C. Eaborn und P.M. Jackson, *J. Chem. Soc. B*, 21 (1969).
- [3] J. Heinicke, E. Nietzschmann und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **243**, 1 (1983).
- [4] J.L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1003 (1952).
- [5] D. Hellwinkel, F. Lämmerzahl und G. Hofmann, *Chem. Ber.*, **116**, 3375 (1983).
- [6] P.P. Onysko, E.A. Suvalova, T.I. Chudakova, D.A. Siniza, *Sh. Obshch. Khim.*, **64**, 610 (1994).
- [7] O. Böge, E. Nietzschmann und J. Heinicke, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **71**, 25 (1992).

- [8] Xing-Long Jiang und W.F. Bailey, *Organometallics*, **14**, 5704 (1995).
- [9] E. Liepins, I. Zicmane und E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **306**, 167 (1986).
- [10] S. Jirinec, V. Bazant und V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Soc.*, **26**, 1815 (1961).
- [11] K.A. Andrianov und A.A. Kasakova, *Sh. Obshch. Khim.*, **29**, 3754 (1959).
- [12] L.W. Breed und W.J. Hagerty, *J. Org. Chem.*, **25**, 126, (1960).
- [13] D.F. Peppard, W.G. Brown und W.C. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 70, (1946).
- [14] W.L. Kozlikov, W.N. Bochkarev, N.S. Fedotov und W.F. Mironov, *Sh. Obshch. Khim.*, **42**, 2003 (1972).