

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 Nietzschmann<sup>a</sup>; Yahya Mrestani<sup>a</sup>; Maik Liebau<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, Saale

**To cite this Article** Nietzschmann, 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)-SILYLVERSCHIEBUNG

## 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 protolyzed 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; silylethers; ethers and esters of hydroxyphenylsilanes; sonoactivation

## EINLEITUNG

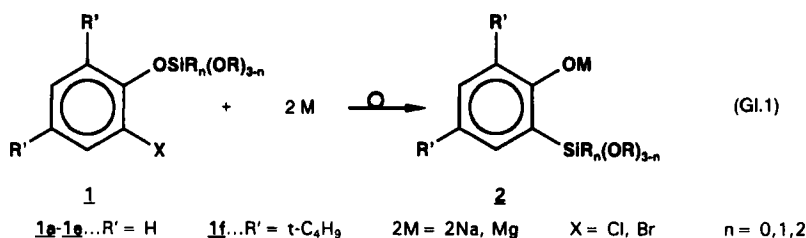
Funktionell substituierte Silane sind in weitem Umfang modifizierbar, sie verfügen teilweise über eine bemerkenswerte biologische Aktivität, sie finden Anwendung als Liganden und können in hypervalenten Strukturen auftreten. Eine Vielzahl von industriellen Einsatzmöglichkeiten werden in jüngster Zeit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

\*Neue Adresse: Eckhart Nietzschmann Fachhochschule Magdeburg Fachbereich Chemie, Am Krökentor 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

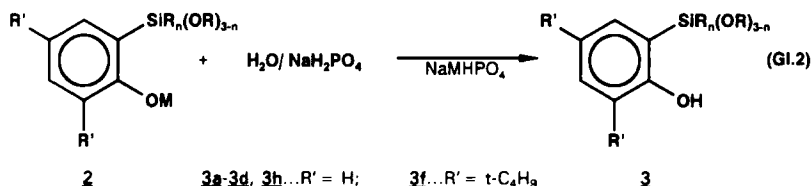
O-Chlorphenoxy-alkoxymethylsilane **1-Cl** reagieren mit zwei Äquivalenten fein suspendierten Natriums in siedendem Toluol zu den o-alkoxysilyloxy-substituierten Natriumarylen, die eine rasche [1,3]-Umlagerungsreaktion unter Silizium-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung zu den Natrium-salzen der o-Hydroxyaryl-alkoxymethylsilane **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 Gl.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 Diorgano-phosphor-, Triorganosilizium- und Triorganozinnverbindungen an.<sup>3-8</sup> Während Phosphor(III)-Verbindungen vollständig und Zinnverbindungen teilweise zu Lasten der o-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 ist<sup>3-5</sup>.

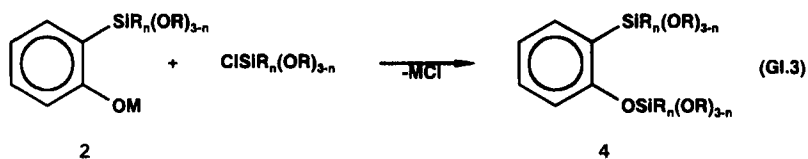
Die Protolyse der im Ergebnis der Metallierungs- und Umlagerungsreaktion gemäß Gl.1 anfallenden Phenolate **2** mit einer wäßrigen, schwach sauren Pufferlösung (Gl.2) führt zu den Hydroxyphenylsilanen **3**.



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.

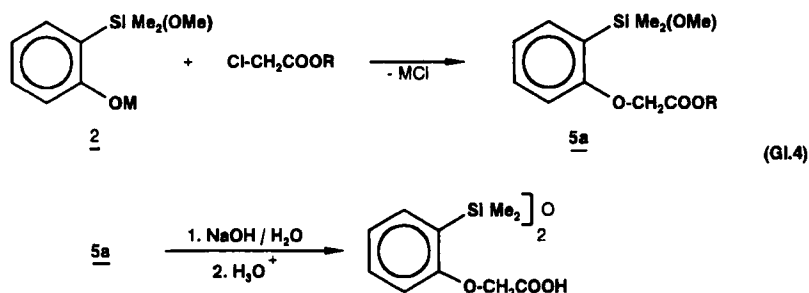
Die im Ergebnis der Metallierungs- und [1,3]-Umlagerungsreaktion gemäß Gl.1 resultierenden Phenolate **2** können anschließend mit reaktiven Halogenverbindungen umgesetzt werden. So sind Veretherungen oder Veresterungen an der Phenolatfunktion ohne Zwischenisolierung direkt als Eintopfreaktionen möglich.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

Die nach Umsetzung mit Trimethyl- oder Methyltrimethoxysilan gemäß Gl.3 erhaltenen Silyl ether **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 achtegliedrigen cyclischen Derivate **8b** und **8c** als Nebenprodukte. In den  $^1\text{H-NMR}$ -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-Hydroxyarylalkoxymethylsilane überführen, was durch eine teilweise protolytische Spaltung der Silizium-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Phenol bedingt ist.

Die Umsetzung des gemäß Gl.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** (Gl.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  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzsignals bei 1,9 ppm belegt.



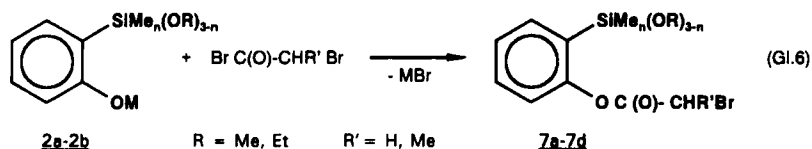
Die Reaktion des Silyl-natriumphenolates **2-Na** mit Phosphorsäurediesterchloriden führt in guter Ausbeute zum o-silylierten Phosphorsäure-arylalkylester **6a** (Gl.5).



Die Umsetzung der o-Silyl-magnesium-phenolate **2-Mg** mit Carbonsäurechloriden gemäß Gl. 6 erfolgt bei  $-78^\circ\text{C}$  unter intensivem Rühren und anschließendem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Führt man diese

Reaktion bei Temperaturen oberhalb  $-25^{\circ}\text{C}$  aus, so beobachtet man in den  $^{29}\text{Si}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren liegen in den Erwartungsbereichen für die jeweiligen Strukturelemente.

Bemerkenswert ist die Tieffeldverschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -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.<sup>9</sup> Diese Tieffeldverschiebung könnte durch eine Wechselwirkung der Silylgruppe mit der orthoständigen OH-Gruppe verursacht sein. Die OH-Banden in den IR-Spektren liegen mit  $3550\text{ cm}^{-1}$  im Erwartungsbereich und weisen aufgrund ihrer Breite auf ein Assoziationsverhalten hin. Im Falle des sterisch anspruchsvollen Derivates **3f** tritt dagegen eine scharfe Bande bei  $3356\text{ cm}^{-1}$  auf, das Signal im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **3f** ist bemerkenswert zu tiefem Feld verschoben.

In den  $^1\text{H}$ -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.

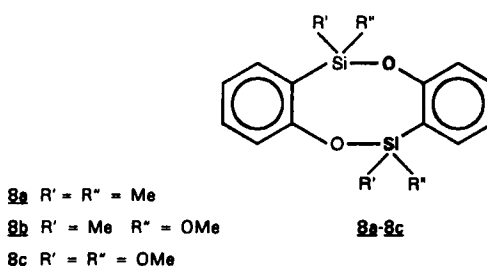


TABELLE 1 NMR-Daten der o-Hydroxyphenyl-alkoxymethylsilane 4 und deren Derivate  $R_n(OR)_{3-n}SiC_6H_4OE$ 

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

 $\delta^{31}P$  6,2 ppm $\nu^*$  (OH) 3350 cm<sup>-1</sup> br $\nu^*$  (OH) 3350 cm<sup>-1</sup> br $\nu^*$  (OH) 3360 cm<sup>-1</sup> br $\nu^*$  (OH) 3355 cm<sup>-1</sup> br $\nu^*$  (OH) 3356 cm<sup>-1</sup> $\nu^*$  (OH) 3350 cm<sup>-1</sup> $\nu^*$  (CO) 1765cm<sup>-1</sup> $^3J$  (HCB<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 7Hz $\nu^*$  (CO) 1765 cm<sup>-1</sup> $^3J$  (HCB<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 7Hz $\nu^*$  (CO) 1768 cm<sup>-1</sup>

## ZUSAMMENFASSUNG

O-Halogenaryloxy-alkoxymethylsilane **1** reagieren mit 2 Äquivalenten Natrium oder mit Magnesium nach Metallisierung unter [1,3]-(O→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 Reagentien aufweisen. Die Umsetzung der o-Silylphenolate mit Chlorsilanen, Chloresigsäureestern, Phosphorsäure-diesterchloriden und Carbonsäurehalogeniden zur Veretherung oder Veresterung an der Phenolfunktion ist im Sinne einer Eintopfreaktion 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  $^1\text{H}$  (200,13 MHz),  $^{13}\text{C}$  (50,327 MHz),  $^{31}\text{P}$  (81,026 MHz) und  $^{29}\text{Si}$  (39,763 MHz)-NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker gegen TMS bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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.<sup>10–14</sup>

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) Dimethylmethoxychlorosilan zugetropft. Man erhitzt bis zum Ende der HCl-Entwicklung und fraktioniert über eine Kolonne. Es resultieren 34,4 g (52% d.Th.) o-Bromphenoxydimethylmethoxysilan **1a-Br** ( $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{BrSi}$ , MG 261,17) Sdp. 75–76°C (1 mm Hg); NMR [ppm] ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta^1\text{H}$ : 0,28  $\text{SiCH}_3$ , s, 6H; 3,59  $\text{SiOCH}_3$ , 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;  $\text{C}^1\text{O}$  151,7;  $\text{C}^2\text{Br}$  115,1;  $\text{C}^3$  133,4;  $\text{C}^4$  123,0;  $\text{C}^5$  128,3;  $\text{C}^6$  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	H	Br/Cl
					gef: [%]	[%]	
1a-Br	200	52 (a)	75–76/1	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> BrSi (261,17)	41,39	5,02	30,59
					48,94	5,12	30,72
1b-Br	200	69 (b)	85/1	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> BrSi (277,17)	38,99	4,73	28,83
					39,17	4,83	28,67
1c-Br	180	52 (a)	122–124/4	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> BrSi (293,17)	36,87	4,47	27,25
					36,55	4,37	27,38
1a-Cl	330	60 (a)	72–73/2	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> ClSi (216,72)	49,88	6,05	16,36
					49,95	5,87	16,79
1b-Cl	330	33 (a)	82–83/2	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ClSi (232,72)	46,45	5,63	15,23
					46,56	5,23	15,67
1c-Cl	250	60 (a)	90–92/2	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> ClSi (248,72)	43,46	5,27	14,25
					43,14	5,12	14,56
1d-Cl	330	45 (a)	105–106/1	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> ClSi (290,80)	49,56	6,59	12,19
					49,67	6,69	12,43
1d-Br	200	60 (a)	110–112/0,5	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> BrSi (335,25)	42,99	5,71	23,83
					43,17	5,83	23,69
1f-Br	250	58 (b)	88–90/0,01	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> BrSi (373,38)	54,68	7,83	21,40
					54,32	7,68	21,12
1h-Br	250	75 (b)	62–65/0,1	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> BrSi (305,22)	43,28	5,61	26,17
					43,56	5,49	26,39
1h-Cl	250	65 (a)	95–96/2	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> ClSi (260,77)	50,66	6,57	13,59
					50,03	6,35	13,71

ylldimethoxychlorsilan 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** (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>BrSi, MG 277,17), Sdp. 85°C (1mm Hg); NMR [ppm] (CDCl<sub>3</sub>) δ<sup>1</sup>H: 0,26 SiCH<sub>3</sub>, s, 3H, 3,63 SiOCH<sub>3</sub>, s, 6H; 6,72–7, 45 ArH, m, 4H; δ<sup>29</sup>Si: –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 protoly-siert 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<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung (30 g) überführt. Nach Abtrennung der organischen Phase und wiederholter Extraktion mit Ether wird diese über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 kristallisieren <sup>14</sup>.

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<sub>3</sub>) [ppm] CSi –1,6; OSiC 0,54; OCH<sub>3</sub> 54,6; C<sup>1</sup>Si 127,2; C<sup>2</sup>O 160,1; C<sup>3</sup> 116,8; C<sup>4</sup> 131,0; C<sup>5</sup> 120,7; C<sup>6</sup> 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) Methyldimethoxychlorsilan, 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<sub>2</sub> 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 Derivative 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 <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Si (182,29)	59,29 59,45	7,74 7,85		182
3b	90	56	75/0,1	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> Si (198,29)	54,51 55,21	7,12 6,88		198
3c	75	62	82-83/0,3	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Si (214,29)	50,44 51,12	6,58 6,78		214
3d	80	71	88-89/0,25	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si (256,36)	56,21 56,06	7,86 7,94		256
3f	25	65	125-128/0,006	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si (294,49)	69,32 69,25	10,27 10,31		294
3h	80	68	80-83/0,1	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si (226,33)	58,37 59,04	8,01 7,73		226
4a	100	61	72/0,5	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (254,47)	56,64 55,89	8,72 8,21		
4b	150	56	96/0,5	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> (270,47)	53,29 53,18	8,20 7,88		
4c	150	42	86-87/0,25	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> (286,47)	50,31 50,45	7,74 7,38		
4d	120	45	125-126/0,5	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> (328,53)	54,83 55,03	8,60 8,16		
4e	80	52	75-78/0,01	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> (302,45)	47,65 47,56	7,33 7,28		
5a	100	36	97-100/0,05	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si (254,34)	58,36 58,28	5,51 5,45		254
5	18	56	Fp: 118-120	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>2</sub> (434,57)	55,27 54,91	6,03 6,78		
6a	64	48	132-135/0,05	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub> PSi (318,36)	49,04 49,20	7,28 7,02		
7a	100	68	85-88/0,01	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> BrSi (317,24)	45,43 45,12	5,40 5,22	25,18 26,04	318
7b	90	51	104-108/0,03	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> 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 <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> 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 <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Si (302,48)	63,55 63,68	6,00 6,14		
8a		23	120-125/2 Fp: 89	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (300,48)	63,97 63,55	6,71 6,24		300
8b		22	155/1,5 Fp: 118-125	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> (332,48)	57,80 57,63	6,06 6,15		332
8c		28	130-135/0,05 Fp: 90-92	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> (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 (0,05mm Hg).

5,0 g (18mmol) **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 (0,05mm 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  $\text{MgBr}_2$  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 (0,03mm Hg);  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:  $\text{SiC}$  –4,2;  $\text{SiOC}$  50,3;  $\text{CCH}_3$  21,5;  $\text{CHBr}$  39,8;  $\text{C(O)}$  168,6;  $\text{C}^1\text{Si}$  126,6;  $\text{C}^2\text{O}$  155,2;  $\text{C}^3$  121,2;  $\text{C}^4$  131,5;  $\text{C}^5$  125,7;  $\text{C}^6$  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).