

Klaus Rühlmann, Annemarie Sitzki und Christa Michael

Über die Umsetzung von Säurederivaten und Halogensilanen mit Alkalimetallen, VI¹⁾

Zum Mechanismus der Startreaktion²⁾

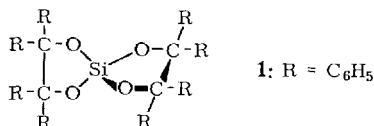
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 10. Juli 1967)

Die Umsetzungen von Cyclohexanon mit Natrium und Trialkylchlorosilanen führen zu Gemischen, die Trialkylsiloxy-cyclohexan (2), 1-Trialkylsiloxy-cyclohexen-(1) (3) und 1.1'-Bis-trialkylsiloxy-bicyclohexyl (4) enthalten. Die prozentuale Zusammensetzung der Gemische ändert sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die Entstehung der Produkte läßt sich unter der Annahme erklären, daß intermediär Ketylen gebildet werden.

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen von Ketonen mit Alkalimetallen und Halogensilanen wurden durchgeführt, um nähere Einblicke in die Startreaktion der Synthese von 1.2-Bis-triorganylsiloxy-alkenen aus Carbonsäureestern, Natrium und Triorganylchlorosilanen³⁾ zu bekommen.

Zu Beginn der eigenen Studien lagen bereits einige Untersuchungen über das Verhalten von Ketonen in Gegenwart von Metallen oder Basen und Siliciumverbindungen vor. Kipping⁴⁾ hatte bei der Umsetzung von Benzophenon mit Magnesium und Siliciumtetrachlorid 1 erhalten, und Rochow und Krüger⁵⁾ konnten zeigen, daß bei der Reaktion enolisierbarer Ketone mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid und Trimethylchlorosilan die Silyl-enoläther entstehen.



Wir haben zunächst Cyclohexanon in verschiedenen Lösungsmitteln mit Natrium und Trimethylchlorosilan umgesetzt. Bei der Aufarbeitung waren stets drei Reaktionsprodukte nachweisbar, von denen zwei dicht beieinander siedeten. Die Hydrolyse dieser Substanzen führte zu Cyclohexanol (nachgewiesen als 3,5-Dinitro-benzoat, Schmp.

¹⁾ V. Mittel.: K. Rühlmann, H. Seefluth und H. Becker, Chem. Ber. 100, 3820 (1967).

²⁾ Auszugsweise vorgetragen anlässlich des International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prag 1965, vgl. Int. Sympos. Organosilicon Chem. Sci. Comm., Prague 1965, 5.

³⁾ K. Rühlmann und S. Poredda, J. prakt. Chem. (4) 12, 18 (1960).

⁴⁾ F. S. Kipping und J. T. Abrams, J. chem. Soc. [London] 1944, 81.

⁵⁾ C. Krüger und E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 793 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 617 (1963); J. organomet. Chem. 1, 476 (1964).

112–113⁶⁾), Cyclohexanon (nachgewiesen als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 160–161⁷⁾) und 1,1'-Dihydroxy-bicyclohexyl (Schmp. 130–131⁸⁾). Durch unabhängige Synthesen, gaschromatographische Vergleiche oder Misch-Schmelzpunkte wurden die isolierten Verbindungen als Trimethylsiloxy-cyclohexan (**2a**), 1-Trimethylsiloxy-cyclohexen-(1) (**3a**) und 1,1'-Bis-trimethylsiloxy-bicyclohexyl (**4a**) erkannt. Die unter verschiedenen Bedingungen erzielten Ausbeuten an **2a** – **4a** zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Ausbeuten an Trimethylsiloxy-cyclohexan (**2a**), 1-Trimethylsiloxy-cyclohexen-(1) (**3a**) und 1,1'-Bis-trimethylsiloxy-bicyclohexyl (**4a**) bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit Natrium und Trimethylchlorsilan

Lösungsmittel	Reakt.-Temp.	% Ausb. an 2a + 3a	Verhältnis 2a : 3a *)	% Ausb. an 4a
Äther	0°	54	51 : 49	3
	36°	73	44 : 56	3
Tetrahydrofuran	0°	39	71 : 29	5
	20°	65	63 : 37	6
	64°	70	82 : 18	5
Benzol	0°	51	13 : 87	3
	20°	44	31 : 69	4
	80°	30	40 : 60	6
Xylol	20°	**)	13 : 87	**)
	140°	**)	35 : 65	**)

*) Auf gaschromatographischem Wege ermittelt. Die Zahlen schwanken in Abhängigkeit von der Reaktionsführung ziemlich stark. Es sind mittlere Werte angegeben.

***) Nicht bestimmt.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Reaktion mit der Einwirkung des Natriums auf das Keton unter Bildung eines Ketyls beginnt. Dieses Radikalanion stabilisiert sich dann durch Disproportionierung (Ausbeute $2 \approx 3$), H-Aufnahme aus dem Lösungsmittel (Ausbeute $2 > 3$), H-Eliminierung (Ausbeute $2 < 3$) oder Radikalkombination (Bildung von **4**).

Die Anionen werden entweder auf der Ketylstufe oder auf der Stufe der Stabilisierungsprodukte silyliert.

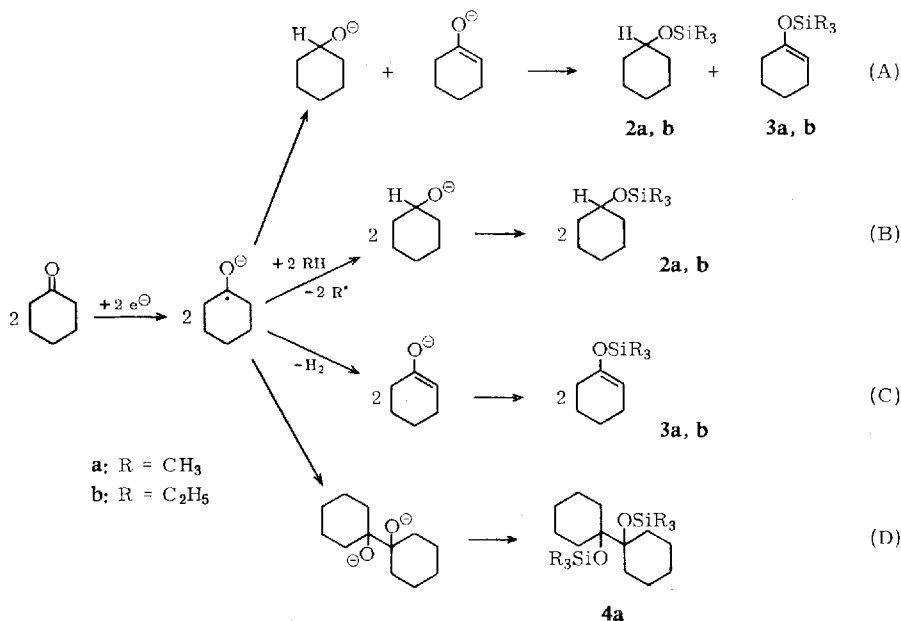
Während die Reaktion in Äther offenbar nahezu dem Weg A folgt, ist in Tetrahydrofuran Weg B, in aromatischen Kohlenwasserstoffen dagegen Weg C begünstigt. Die Dimerisierung unter Bildung von **4** (Weg D) ließ sich bei allen Reaktionen nachweisen.

Einige mit Triäthylchlorsilan durchgeführte Versuche ergaben die gleichen Resultate. In siedendem Äther wurden 61 % eines Gemisches von Triäthylsiloxy-cyclohexan (**2b**) und 1-Triäthylsiloxy-cyclohexen-(1) (**3b**) im Verhältnis 39,5 : 60,5 erhalten, während in Toluol bei 50° 62 % eines Gemisches von **2b** und **3b** im Verhältnis 15 : 85 entstanden.

6) R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, The System. Identificat. of Organ. Compounds, IV. Aufl., S. 280, J. Wiley & Sons Inc., New York 1958.

7) a. a. O. S. 316.

8) N. Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2799 (1901).



Die eingangs beschriebenen Versuchsergebnisse von *Kipping* und die Resultate einer in der Zwischenzeit erschienenen Mitteilung von *Frye* und Mitarbb.⁹⁾ über die Umsetzung von Hexafluoraceton mit Lithium und Dimethyldichlorsilan können zwanglos nach dem oben angegebenen Schema erklärt werden.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die nach Beginn dieser Arbeit veröffentlichten Versuche von *Frainnet* und *Calas*¹⁰⁾ über die Umsetzungen von Hydrogensilanen mit Ketonen in Gegenwart von Nickel deuten, wenn man annimmt, daß Nickel einen radikalischen Zerfall von Si-H-Bindungen begünstigt.

Die Autoren danken Herrn Dr. *G. Michael* für die gaschromatographischen Untersuchungen

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Cyclohexanon mit Natrium und Trimethyl- bzw. Triäthylchlorsilan (vgl. dazu Tab. 1): Zu 2.9 g (125 mg-Atom) Natrium-Sand in 25 ccm absol. Äther (bzw. Tetrahydrofuran, Benzol oder Xylol) und 13.5 g (125 mMol) Trimethylchlorsilan (bzw. 18.8 g (125 mMol) Triäthylchlorsilan) gab man unter Rühren 12.25 g (125 mMol) Cyclohexanon bei der in Tab. 1 angegebenen Temperatur. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch vom Niederschlag abgesaugt und über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

Die Gaschromatogramme wurden von den undestillierten Reaktionslösungen aufgenommen.

Hydrolyse des 1.1'-Bis-trimethylsiloxy-bicyclohexyls (4a): 500 mg **4a** wurden in methanol. HCl solange stehengelassen, bis alles in Lösung gegangen war. Die klare Lösung wurde eingedunstet, der feste Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert: 1.1'-Dihydroxy-bicyclohexyl mit Schmp. 130–131° (Lit.⁸⁾: 129–130°).

⁹⁾ C. L. Frye, R. M. Salinger und T. J. Patin, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2343 (1966).

¹⁰⁾ V. Siegfried, E. Frainnet, J. C. Barthélémy und R. Calas, Bull. Soc. chim. France **1965**, 2698; R. Bourhis, E. Frainnet und S. Barsacq, ebenda **1965**, 2698; J. Dedier, R. Bourhis, V. Siegfried und E. Frainnet, ebenda **1965**, 2699.

Tab. 2. Physikalische Daten und Analysenwerte der Produkte

Nr.	Verbindung	Sdp./Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
						Ber.	Gef.	
2a	Trimethylsiloxy- cyclohexan	64–65°/16	1.4319	0.855	C ₉ H ₂₀ OSi (172.3)	C	62.72	62.97
						H	11.70	11.43
3a	1-Trimethylsiloxy- cyclohexen-(1)	72–72.5°/15	1.4491	0.883	C ₉ H ₁₈ OSi (170.2)	C	63.44	63.54
						H	10.66	10.74
4a	1,1'-Bis-trimethyl- siloxy-bicyclohexyl	122–123° *)			C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si ₂ (342.5)	C	63.07	62.98
						H	11.18	11.18
						Si	16.40	16.9
2b	Triäthylsiloxy- cyclohexan	111°/15	1.448		C ₁₂ H ₂₆ OSi (214.3)	C	67.20	67.31
						H	12.23	12.10
3b	1-Triäthylsiloxy- cyclohexen-(1)	113–114°/16	1.463		C ₁₂ H ₂₄ OSi (212.3)	C	67.83	67.93
						H	11.40	11.27

*) Schmp.

[308/67]