

FLUORID-INDUZIERTE FRAGMENTIERUNG VON ACETYLDIMETHYLPHENYLSILAN

H. ZILCH und R. TACKE*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Juni 1986)

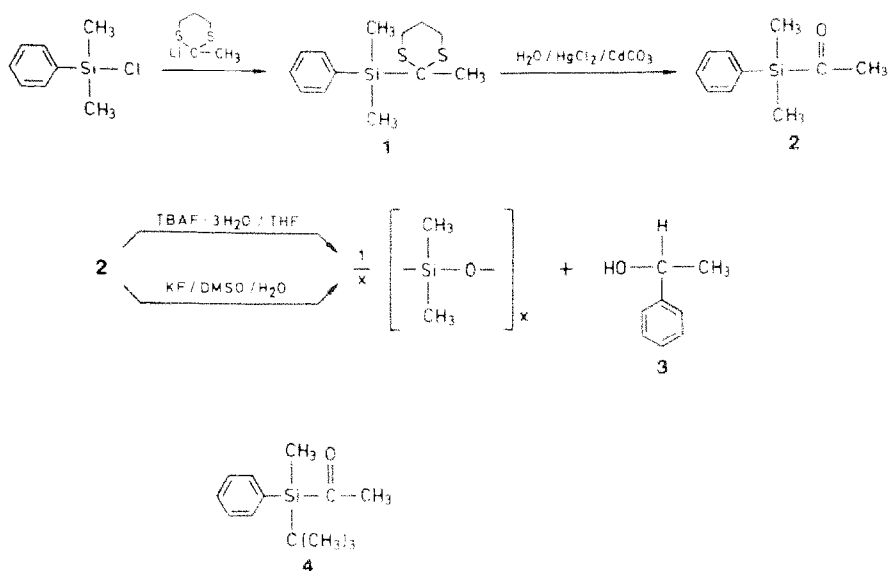
Summary

Acetyldimethylphenylsilane (**2**) reacts with TBAF · 3H₂O in THF and with KF in DMSO/H₂O, respectively, to give [(CH₃)₂SiO]_x and 1-Phenylethanol (**3**) which can be isolated with a nearly quantitative yield. The way **2** reacts with F⁻ contrasts with that of some aroyl- and heteroaroyltrimethylsilanes, described in the literature. A reaction mechanism is discussed which involves among others a 1,2-phenyl shift and a Brook rearrangement.

Zusammenfassung

Acetyldimethylphenylsilan (**2**) reagiert bei Raumtemperatur mit TBAF · 3H₂O in THF bzw. mit KF in DMSO/H₂O zu [(CH₃)₂SiO]_x und 1-Phenylethanol (**3**), welches mit praktisch quantitativer Ausbeute isoliert werden kann. Dieses Reaktionsverhalten von **2** gegenüber F⁻ weicht drastisch ab von dem in der Literatur beschriebenen Verhalten einiger Aroyl- und Heteroaroyltrimethylsilane. Ein Reaktionsmechanismus, der u.a. eine 1,2-Phenylverschiebung und eine Brook-Umlagerung beinhaltet, wird zur Diskussion gestellt.

Aroyltrimethylsilane [1,2] und Heteroaroyltrimethylsilane [3] unterliegen in wasserhaltigem Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur einer Fluorid-induzierten Si–C-Spaltung der Si–Acyl-Einheit. Mit dem Ziel, durch eine analoge Reaktion den Acetyl-Rest von Acetyldimethylphenylsilan (**2**) (erhältlich aus Chlordimethylphenylsilan gemäss Schema 1) abzuspalten, haben wir **2** in THF mit Tetra-n-butylammoniumfluorid-trihydrat (TBAF · 3H₂O) umgesetzt. Zu unserer Überraschung bildete sich hierbei in einer stark exothermen, sehr raschen Reaktion neben einem nicht näher charakterisierten Siloxan-Gemisch (hauptsächlich Polymere) 1-Phenylethanol (**3**), das mit praktisch quantitativer Ausbeute (bezogen auf eingesetztes **2**) isoliert werden konnte. Das gleiche Ergebnis wurde auch bei der Umsetzung von **2** mit Kaliumfluorid in wasserhaltigem Dimethylsulfoxid (DMSO) erzielt. Weiterführende Untersuchungen [4] haben gezeigt, dass auch Acetyl(t-butyl)methyl-

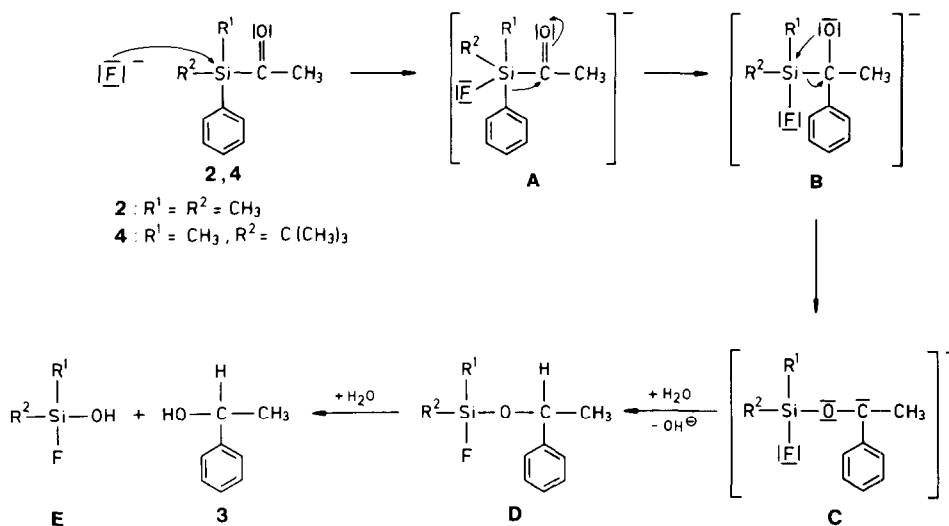


SCHEMA 1

phenylsilan (**4**) analog reagiert: Als Hauptprodukte der Umsetzung von **4** mit $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in THF bei 20°C wurden ebenfalls **3** sowie bisher nicht näher charakterisierte Siloxane isoliert; als Nebenreaktion wurde hierbei allerdings auch eine "normale" Spaltung der Si-C-Bindung der Si-Acyl-Einheit beobachtet ($\equiv\text{Si}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{F}$). Die Umsetzung von **2** mit Fluoridionen verläuft dagegen eindeutig; Produkte, die aus einer "normalen" Si-C-Spaltung hervorgehen würden, konnten nicht nachgewiesen werden ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle des Reaktionsgemisches).

Die Fluorid-induzierte Fragmentierung von **2** sowie die analog ablaufende Hauptreaktion von **4** deuten wir auf der Grundlage einer Kombination einer Fluorid-induzierten 1,2-Phenyl-Verschiebung mit einer Umlagerung vom Brook-Typ, wobei wir uns an die mechanistische Beschreibung [5-7] einer formal analogen, durch Alkoxidionen induzierten Reaktion von Acylaryldiorganylsilanen anlehnen (zur Brook-Umlagerung vgl. auch Lit. [8]). Folgender hypothetischer Reaktionsablauf (Schema 2) wird zur Diskussion gestellt: Durch Angriff eines Fluoridions am Siliciumatom von **2** bzw. **4** (Ausbildung pentakoordinierter Spezies des Typs **A**) wird eine 1,2-Phenyl-Verschiebung vom Siliciumatom zum nachbarständigen Carbonyl-Kohlenstoffatom induziert (\rightarrow **B**). Hieran schliesst sich eine Umlagerung zu Carbanionen des Typs **C** an, deren Protonierung (z.B. durch Wasser) zu Verbindungen des Typs **D** führt, die dann durch hydrolytische Si-OC-Spaltung in **3** und die Fluordialkylsilanole **E** übergehen. Letztere reagieren dann zu oligomeren bzw. polymeren Siloxanen des Typs $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO})_x$ weiter (zum Reaktionsverhalten von Fluordialkylsilanolen vgl. Lit. [9]).

Die in Schema 2 gewählte Beschreibung des Reaktionsablaufes hat nur formalen Charakter; ob tatsächlich alle der formulierten Zwischenstufen in dieser Form auftreten, muss vorerst offen bleiben. Eine Erklärung dafür, warum sich das Reaktionsverhalten von **2** und **4** so drastisch von dem der in Lit. [1-3] beschriebenen Aroyl- und Heteroaroyltrimethylsilane unterscheidet, steht bisher noch aus.



SCHEMA 2

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert. ^1H -NMR-Spektren (300.1 MHz, interner Standard CHCl_3 (δ 7.25)) und ^{13}C -NMR-Spektren (75.5 MHz, interner Standard CDCl_3 (δ 77.0)): AM-300-Gerät der Fa. Bruker. Massenspektren (70 eV; angegeben sind die m/z -Werte der jeweiligen Molekülionen M^+ sowie der Fragmente mit der höchsten rel. Intensität): CH-7-Gerät der Fa. Varian MAT. IR-Spektren: AccuLab-9-Gerät der Fa. Beckman.

Dimethyl(2-methyl-1,3-dithiacyclohexan-2-yl)phenylsilan (I)

Zu einer Lösung von 13.43 g (0.1 mol) 2-Methyl-1,3-dithiacyclohexan (Darstellung gemäss Lit. [10]) in 400 ml wasserfreiem THF wurden bei -30°C unter Rühren innerhalb von 20 min 63 ml einer 15%igen n-Butyllithium-Lösung in Hexan (≈ 0.104 mol BuLi) getropft (N_2 -Schutzgasatmosphäre). Man rührte 90 min bei -30°C weiter, liess innerhalb von ca. 1 h auf 0°C erwärmen, tropfte dann bei dieser Temperatur zu dem so erhaltenen Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min eine Lösung von 17.07 g (0.1 mol) Chlordimethylphenylsilan in 100 ml wasserfreiem THF und rührte abschliessend 3 h bei 0°C und 4 h bei Raumtemperatur. Dann versetzte man das Reaktionsgemisch bei 0°C mit 250 ml einer 2%igen wässrigen HCl-Lösung, trennte nach dem Ausschütteln die etherische Phase ab und trocknete diese über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand bei -20°C aus n-Pentan kristallisiert. Ausb. 16.65 g (62%) weisse Kristalle vom Schmp. $82\text{--}83^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.52 (s, 6H, SiCH_3), 1.83 (s, 3H, CCH_3), 1.85–2.1, 2.4–2.5 und 3.0–3.1 (m, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 7.3–7.4 und 7.6–7.7 (m, 5H, SiC_6H_5). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ -5.6 (q, SiCH_3), 23.6 (t, CCH_2S), 24.7 (q, CCH_3), 25.4 (t, CCH_2C), 34.4 (s, CCH_3), 127.6 (d, C_m), 129.6 (d, C_p), 134.7 (s, C_i), 135.0 (d, C_o). MS: m/z 268 (77%, M^+), 135 (100%, $M^+ - \text{H}_3\text{CCSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). Gef.: C, 58.1; H, 7.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Si}$ (268.5) ber.: C, 58.15; H, 7.51%.

Acetyldimethylphenylsilan (2)

Eine Lösung von 26.85 g (0.1 mol) **1** in 100 ml Aceton wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min zu einem Gemisch aus 135.8 g (0.5 mol) HgCl_2 , 34.5 g (0.2 mol) CdCO_3 , 63 ml Wasser, 200 ml Aceton und 600 ml Benzol getropft. Man rührte 1 h unter Rückfluss, kühlte die schwerbewegliche weisse Suspension auf 10°C ab, filtrierte durch ein Papierfaltenfilter und wusch den Filtrationsrückstand gründlich mit viel Ether. Filtrat und Waschlösung wurden vereinigt und zwecks Entfernung des HgCl_2 -Überschusses mehrfach mit einer grösseren Menge Wasser bzw. gesättigter wässriger NaCl -Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Vakuumdestillation des Rückstandes im Kugelrohrverdampfer (Ofentemperatur $50^\circ\text{C}/0.01$ Torr) lieferte 16.4 g (Ausb. 92%) einer farblosen Flüssigkeit, die sich als lichtempfindlich und thermisch nur begrenzt beständig erwies. IR (CCl_4): 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.49 (s, 6H, SiCH_3), 2.23 (s, 3H, CCH_3), 7.3–7.6 (m, 5H, SiC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ –5.0 (q, SiCH_3), 35.7 (q, CCH_3), 128.1 (d, C_m), 129.8 (d, C_p), 133.8 (d, C_n), 134.2 (s, C_1), 244.7 (s, CO). MS: m/z 178 (5%, M^+), 135 (100%, $M^+ - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). Gef.: C, 67.2; H, 8.0, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OSi}$ (178.3) ber.: C, 67.36; H, 7.91%.

Umsetzung von 2 mit TBAF · 3H₂O in THF

Zu einer Lösung von 1.77 g (5.61 mmol) $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml THF wurde bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 1.00 g (5.61 mmol) **2** in 10 ml THF getropft (exotherme Reaktion). Anschliessend rührte man 1 h bei Raumtemperatur weiter, verdünnte mit 60 ml Ether, extrahierte zweimal mit je 50 ml Wasser, trocknete die organische Phase über Na_2SO_4 und entfernte das Lösungsmittel unter vermindertem Druck im Rotationsverdampfer. Die Vakuumdestillation des Rückstandes im Kugelrohrverdampfer (Ofentemperatur $100^\circ\text{C}/20$ Torr) lieferte 650 mg (Ausb. 95%) einer farblosen Flüssigkeit, deren Eigenschaften sich als identisch mit denen einer authentischen Probe von 1-Phenylethanol erwiesen.

Umsetzung von 2 mit KF in DMSO

Eine Lösung von 1.00 g (5.61 mmol) **2** in 3 ml DMSO wurde bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 5 min zu einer Mischung aus 0.75 g KF, 0.4 ml Wasser und 5 ml DMSO getropft. Das sich stark erwärmende Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 70 ml Wasser versetzt. Man extrahierte mit 50 ml Ether, schüttelte die etherische Phase mit 50 ml Wasser aus, trocknete über Na_2SO_4 und befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Die Vakuumdestillation des Rückstandes im Kugelrohrverdampfer (Ofentemperatur $100^\circ\text{C}/20$ Torr) lieferte 665 mg (Ausb. 97%) einer farblosen Flüssigkeit, deren Eigenschaften sich als identisch mit denen einer authentischen Probe von 1-Phenylethanol erwiesen.

Dank

Diese Arbeit wurde durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG unterstützt.

Literatur

- 1 A. Degl'Innocenti, S. Pike, D.R.M. Walton, G. Seconi, A. Ricci und M. Fiorenza, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1201.
- 2 D. Schinzer und C.H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 1881.
- 3 A. Ricci, A. Degl'Innocenti, S. Chimichi, M. Fiorenza und G. Rossini, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 130.
- 4 R. Tacke, F. Wuttke und H. Zilch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 A.G. Brook, *Adv. Organomet. Chem.*, 7 (1968) 95.
- 6 A.G. Brook, T.J.D. Vandersar und W. Limburg, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 2758.
- 7 A.G. Brook und A.R. Bassindale, in P. de Mayo (Hrsg.), *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 2, Academic Press, New York/London/Sydney/San Francisco, 1980, S. 149–227.
- 8 A.G. Brook, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 21.
- 9 U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3366.
- 10 E.J. Corey und B.W. Erickson, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3553.