

Preliminary communication

Reaktion von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{SiMe}_3$ mit Aldehyden, Chinonen, Ketenen und Isocyanaten

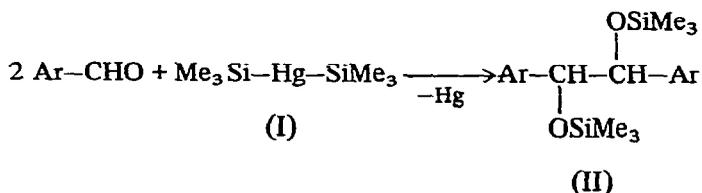
WILHELM P. NEUMANN und GUIDO NEUMANN

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 23. September 1970)

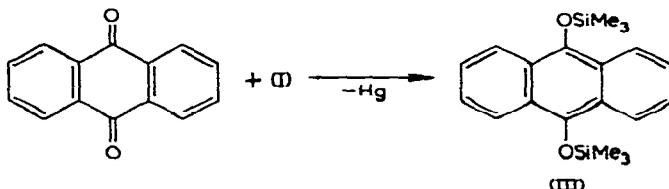
Bei Studien über die präparative Anwendbarkeit von Verbindungen mit $\text{R}_n\text{M}-\text{Hg}$ -Gruppen¹ ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) untersuchten wir Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)quecksilber (I) mit polaren Mehrfachbindungen.

Aromatische Aldehyde reagieren mit (I) in Benzol schon bei 20° rasch und ausschliesslich zu den Bis(*O*-trimethylsilyl)hydroacyloinen (II), siehe Tabelle 1. D,L- und *meso*-Formen entstehen zu gleichen Anteilen, wie aus NMR-Spektren folgt:



Reines Aceton, Acetophenon oder Cyclohexanon konnten wir dagegen mit (I) selbst in siedendem Benzol innerhalb von 10 Stunden nicht bzw. nur spurenweise umsetzen^{*,**}.

Bei Addition an Chinone erhält man glatt und einheitlich die entsprechenden bis(*O*-silylierten) Aromaten, und zwar umso leichter, je energieärmer das benzoide System ist, siehe Tabelle 1 und folgendes Beispiel^{***}:



^{*}Frühere Autoren² erhielten unter offensichtlich anderen (nicht beschriebenen) Bedingungen mit Aceton oder Acetophenon hauptsächlich $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$, aber auch Gemische, die das entsprechende Alkoxy-trimethylsilan und das bis-silylierte Pinakol enthielten.

^{**}Mit Fluorenon entsteht das bis-silylierte Pinakol³.

^{***}Frühere Autoren² erhielten mit Benzochinon unter offensichtlich anderen (nicht erwähnten) Bedingungen nur geringe Mengen an 1,4-Bis(*O*-trimethylsilyl)hydrochinon.

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON $\text{Me}_3\text{Si-Hg-SiMe}_3$ MIT POLAREN, UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN

| Reaktionspartner von (I) | Reaktionsbedingungen (Lsgm.: °C/h) | Produkt | Rein- ausbeute (%) | Eigenschaften des Reaktionsprodukts | Hydrolyse- produkt |
|---|------------------------------------|------------------------|-----------------------|--|---|
| $\text{Ar-CHO; Ar = C}_6\text{H}_5 -$ | Benzol; 20/0.3 | | 65 | farbl. Öl ^a ; Sdp.: 108–110°/5–10 ⁻³ mm Schmp.: 35–40° | $\begin{array}{c} \text{R-CH-CH-R} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ |
| $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4 -$ | Benzol; 20/0.2 | II | 92 | farbl. Öl ^a ; Sdp.: 155–160°/10 ⁻³ mm | |
| $4\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4 -$ | Benzol; 20/0.17 | | 72 | gelbes Öl ^a ; Sdp.: 183–185°/10 ⁻³ mm Schmp.: 64–65° | |
| 1,4-Benzochinon | Benzol; 20/0.1 | 1,4-Disiloxylbenzol | 74 | farbl. Öl ^a ; Sdp.: 80°/5–10 ⁻⁴ mm | — |
| 1,4-Naphthochinon | Benzol; 20/0.25 | 1,4-Disiloxynaphthalin | 69 | rotes Öl ^a ; Sdp.: 105°/0.25 mm | 1,4-Naphthohydro- chinon |
| 1,2-Naphthochinon | Benzol; 20/0.2 | 1,2-Disiloxynaphthalin | 73 | gelbes Öl ^a ; Sdp.: 87–88°/5–10 ⁻³ mm | 1,2-Naphthohydro- chinon |
| Anthrachinon | Benzol; 80/0.5 | 9,10-Disiloxyanthracen | 81 | gelbe, in Lsg. blau fluoresz. Kristalle; Schmp.: 120–121° | — |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=C=O}$ | Benzol; 80/0.5 | IVb | 93 | farbl. Kristalle Schmp.: 122–123° | V farbl. Krist.; Schmp.: 110–111° |
| $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N=C=O}$ | HMPT; 80/0.5 | | 47 | gelbes Öl ^a Sdp.: 110–115°/5–10 ⁻³ mm | 1,3-Diphenyl-harnstoff |
| $4\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N=C=O}$ | HMPT; 80/0.5 | VI | 45 | gelbes Öl ^a ; Sdp.: 118–122°/2–10 ⁻³ mm | 1,3-Di- <i>p</i> -tolyl-harnstoff |
| 1-Naphthyl-N=C=O | HMPT; 80/0.5 | | 54 | gelbes Harz; Sdp.: 170–175°/4–10 ⁻³ mm (wird beim Stehen rot) | 1,3-Di-1-naphthyl-harnstoff |

^a Die Öle erstarren jeweils bei längerem Stehenlassen.

