

SYNTHESE VON BENZOXAZOL-2-YLTRIMETHYLSILAN UND -STANNAN

PETER JUTZI* und ULLRICH GILGE

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, D-4800 Bielefeld, Universitätsstrasse (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. November 1982)

Summary

Metallation of benzoxazole with *n*-butyllithium leads to two isomeric lithium compounds, which exist in a mobile equilibrium. Further reaction with trimethylchlorosilane yields 2-trimethylsiloxy-phenylisonitrile (II), with trimethylchlorostannane the benzoxazol-2-trimethylstannane (III) is obtained. The stannane III can be transferred to the benzoxazol-2-yltrimethylsilane (I) by reaction with trimethylchlorosilane.

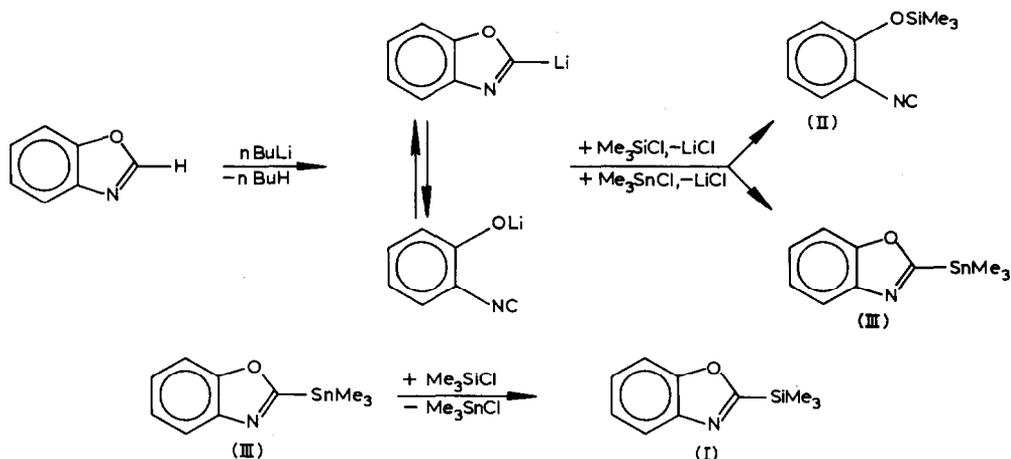
Zusammenfassung

Metallierung von Benzoxazol mit *n*-Butyllithium führt zu zwei isomeren Lithiumverbindungen, die in einem mobilen Gleichgewicht vorliegen. Weitere Reaktion mit Trimethylchlorosilan ergibt das 2-Trimethylsiloxyphenylisonitril (II), mit Trimethylchlorstannan wird das Benzoxazol-2-yltrimethylstannan (III) erhalten. Das Stannan III kann mit Trimethylchlorosilan in das Benzoxazol-2-yltrimethylsilan (I) überführt werden.

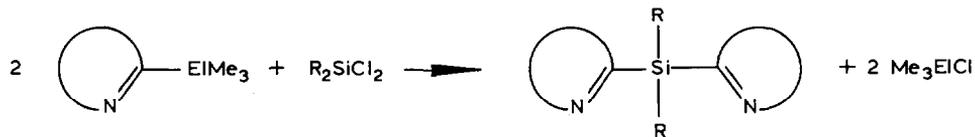
In unseren bisherigen Untersuchungen an heterocyclisch substituierten Silanen und Stannanen mit einer N=C-IVB-Element-Einheit haben wir uns auf Systeme konzentriert, denen die Heterocyclen Benzthiazol, Thiazol, *N*-Methylbenzimidazol, *N*-Methylimidazol, *N*-Methyltriazol, Chinolin, Pyridin und Pyrazin zugrunde liegen [1–4]. Die zum Teil sehr ausgeprägte Reaktivität der Bindung zwischen dem IVB-Element und dem Kohlenstoffatom des jeweiligen Heterocyclus bestimmt die Chemie dieser Verbindungsklasse. Hydrolysen, Reaktionen mit Säurechloriden, mit Aldehyden sowie mit Polychlorosilanen und -germanen laufen in den meisten Fällen schon unter sehr milden Bedingungen ab. Mit derartigen Untersuchungen haben sich auch die Arbeitsgruppen um Webster [5], Thames [6], Eaborn [7] und Effenberger [8] beschäftigt. Es ist auffallend, dass Untersuchungen an Systemen, die sich von Oxazol oder Benzoxazol ableiten lassen, bisher in der Literatur nicht beschrieben sind. Wir berichten hier über die etwas ungewöhnliche Synthese des Benzoxazol-

2-yltrimethylsilans (I) sowie über die Darstellung des Benzoxazol-2-yltrimethylstannans (III).

Metalliert man Benzoxazol mit *n*-Butyllithium und setzt anschliessend mit Trimethylchlorasilan um, erhält man nicht das Benzoxazol-2-yltrimethylsilan (I), sondern ausschliesslich nahezu quantitativ das 2-Trimethylsiloxyphenylisonitril (II), eine Flüssigkeit mit charakteristischem Isonitrilgeruch. Lässt man die erhaltene Lithiumverbindung jedoch mit Trimethylchlorstannan reagieren, so entsteht ausschliesslich ebenfalls nahezu quantitativ das Benzoxazol-2-yltrimethylstannan (III). Demnach steht das Benzoxazol-2-yllithium im mobilen Gleichgewicht mit dem offenkettigen Isomeren. Derartige Gleichgewichte sind bereits bei einigen Oxazolen [9] und Oxazolinen [10] beobachtet worden. Bemerkenswert ist die unterschiedliche Regioselektivität bei den Umsetzungen mit Trimethylchlorasilan und -stannan sowie die Regiospezifität der beschriebenen Reaktionen.



Die von uns untersuchten heterocyclisch substituierten Trimethylsilane gehen aufgrund ihrer reaktiven Si-C-Bindungen leicht Umsilylierungsreaktionen ein, die nach folgendem Schema (El = Si) ablaufen [1,2]:



Setzt man statt der Silane die entsprechenden Stannane (El = Sn) ein, laufen vergleichbare Reaktionen noch wesentlich leichter ab [4]. Diese Beobachtung haben wir nun genutzt, um das Benzoxazol-2-ylsilan I herzustellen. Behandelt man das Benzoxazol-2-ylstannan III mit Trimethylchlorasilan, so erhält man in guter Ausbeute das gewünschte Silan I als eine farblose, kristalline Verbindung, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich von Verbindung II unterscheidet.

Über die Chemie des Benzoxazol-2-yltrimethylsilans (I) und -stannans (III) wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz); IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; Massenspektren: Varian-MAT CH 7; C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

2-Trimethylsiloxy-phenylisonitril (II)

Zu einer auf ca. -110°C gekühlten Suspension von 5.96 g (50 mmol) Benzoxazol in 150 ml Diethylether wird unter kräftigem Rühren die äquivalente Menge einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung langsam zugetropft. Man hält noch drei Stunden bei dieser Temperatur und tropft dann 5.97 g (55 mmol) Trimethylchlorosilan, gelöst in 25 ml Diethylether, zu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur zieht man den grössten Teil des Solvens ab, versetzt mit 50 ml Methylcyclohexan, filtriert vom ausgefallenen Lithiumchlorid ab und engt das Filtrat erneut ein. Der flüssige Rückstand wird über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert, wobei Verbindung II als leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten wird.

Verbindung II: Sdp. 44°C/0.20 Torr (Lit. [11]: 102°C/9 Torr), Ausb. 8.13 g (85%). Gef.: C, 62.90; H, 6.82; N, 7.15. C₁₀H₁₃NOSi (191.31) ber.: C, 62.78; H, 6.85; N, 7.32%. ¹H-NMR (in CH₂Cl₂, TMSi): δ-Aromat.-H: 6.7–7.5 ppm (m, 4H), δ(SiCH₃): 0.37 ppm (s, 9H). IR: ν(N≡C) 2120 cm⁻¹, ν(Si-O) 920 cm⁻¹.

Benzoxazol-2-yltrimethylstannan (III)

Versuchsdurchführung analog zu Verbindung II. 18.0 g (151 mmol) Benzoxazol in 250 ml Diethylether; 33.0 g (166 mmol) Trimethylchlorstannan, gelöst in 75 ml Diethylether. Verbindung II kristallisiert bei der Destillation in der Vorlage aus.

Verbindung III: Sdp. 89°C/0.30 Torr, Schmp. 58°C, Ausb. 36.2 g (85%) Gef.: C, 42.21; H, 4.54; N, 4.95. C₁₀H₁₃NOSn (281.91) ber.: C, 42.61; H, 4.65; N, 5.32%. Molmasse 281 (massenspektr.). ¹H-NMR (in CH₂Cl₂, TMSi): δ-Aromat.-H: 7.0–7.7 ppm (m, 4H), δ(SnCH₃): 0.90 ppm (s, 9H), J(¹¹⁷Sn-¹H) 54.2 Hz, J(¹¹⁹Sn-¹H) 58.2 Hz).

Benzoxazol-2-yltrimethylsilan (I)

4.37 g (15.5 mmol) III und 1.70 g (15.7 mmol) Trimethylchlorosilan werden im verschlossenen Kolben zwei Stunden auf 70°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur evakuiert man (0.50 Torr) und erwärmt auf 40–45°C, wobei Trimethylchlorstannan absublimiert. Anschliessend wird der Rückstand destilliert, wobei Verbindung I in der Vorlage zu farblosen, strahlenförmigen Kristallen erstarrt.

Verbindung I: Sdp. 62°C/0.50 Torr, Schmp. 41°C, Ausb. 2.30 g (78%). Gef.: C, 62.43; H, 6.77; N, 7.41. C₁₀H₁₃NOSi (191.31) ber.: C, 62.78; H, 6.85; N, 7.32%. Molmasse 191 (massenspektr.). ¹H-NMR (in CH₂Cl₂, TMSi): δ-Aromat. H: 7.1–7.9 ppm (m, 4H), δ(SiCH₃): 0.43 ppm (s, 9H).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, Chem. Ber., 106 (1973) 594.
- 2 P. Jutzi und W. Sakriss, Chem. Ber., 106 (1973) 2815.
- 3 P. Jutzi und O. Lorey, J. Organometal. Chem., 104 (1976) 153.
- 4 U. Gilge, Dissertation Universität Würzburg, 1980.
- 5 D.G. Anderson, M.A.M. Bradney und D.E. Webster, J. Chem. Soc. B, (1958) 765.
- 6 F.H. Pinkerton und S.F. Thames, J. Heterocycl. Chem., 9 (1972) 67.
- 7 A. Fischer, M.W. Morgan und C. Eaborn, J. Organometal. Chem., 136 (1977) 323.
- 8 D. Häbisch und F. Effenberger, Synthesis, (1979) 841.
- 9 A.J. Meyers und E.W. Collington, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 6676.
- 10 U. Schöllkopf, R. Schröder, E. Blume und J. Hope, Liebigs Ann. Chem., (1975) 533.
- 11 C. Courtot und S. Tchelitcheff, Compt. rend. Série C, 217 (1943) 201 und 231.