

Preliminary communication

ÜBER DIE AUSTAUSCHBARKEIT VON METHYL- UND PHENYLGRUPPEN AM SILICIUM VON SILACYCLOPENTAN BEI DER EINWIRKUNG VON ALKYL- UND ARYLLITHIUMVERBINDUNGEN IN DIETHYLETHER ODER TETRAHYDROFURAN

ADALBERT MAERCKER* und REINHARD STÖTZEL

Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse, D-5900 Siegen 21 (Bundesrepublik Deutschland)

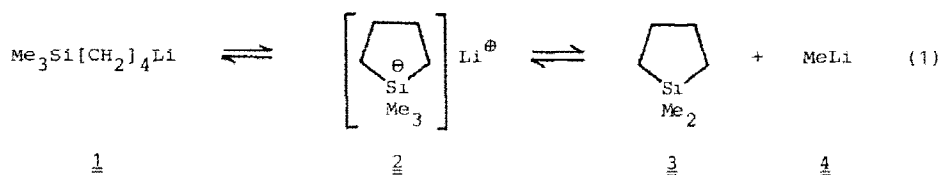
(Eingegangen den 11. Juli 1984)

Summary

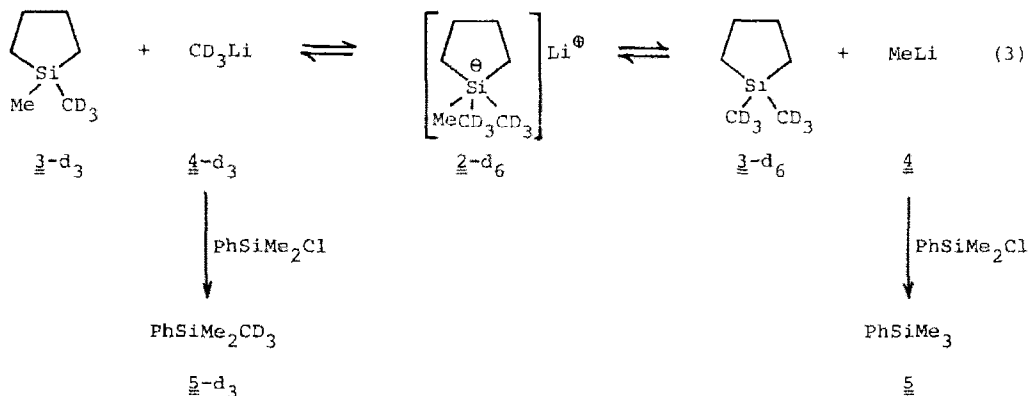
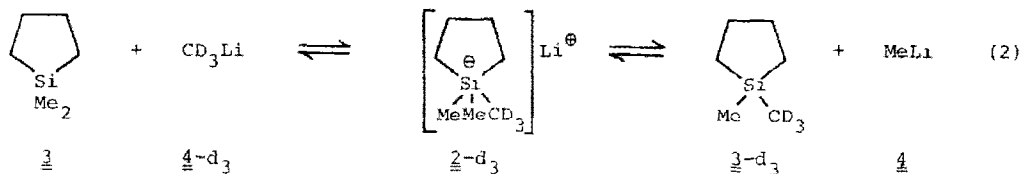
A degenerate ligand exchange, presumably via an ate-complex intermediate, takes place upon treatment of 1,1-dimethyl- (3) and 1,1-diphenyl-silacyclopentane (17) in THF- d_8 with perdeuteriomethylithium (4- d_3) or perdeuterio-phenyllithium (15- d_5), respectively. Interconversion also takes place when *n*-butyllithium in THF- d_8 or Et₂O- d_{10} is used, however, about 100 times more slowly in Et₂O- d_{10} .

Die Cyclisierung von 4-Trimethylsilylbutyllithium (1) zu 1,1-Dimethylsilacyclopentan (3) unter Abspaltung von Methylithium (4) wird beim Übergang von Diethylether zu Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel sehr viel stärker beschleunigt als die gleichzeitig stattfindende Transmetallierung unter 1,6-Protonverschiebung [1]. Dies sprach für den polaren at-Komplex 2 als Zwischenstufe, der aber im Gleichgewicht nicht nachgewiesen werden konnte (Gl. 1). Siliconatkomplexe mit pentakoordiniertem Silicium sind bisher nur mit mindestens zwei Heteroatomen wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Halogene als Liganden dargestellt worden [2–7]. Wir haben daher versucht, ob man in Umkehrung der Reaktion nach Gl. 1 durch Umsetzung von 1,1-Dimethylsilacyclopentan (3) mit Methylithium (4) im Überschuss zum at-Komplex 2 gelangen kann, oder diesen wenigstens ¹H-NMR-spektroskopisch im Gleichgewicht nachweisen kann. Alle Versuche in dieser Richtung blieben jedoch erfolglos.

Der Nachweis der Zwischenstufe 2 ist uns aber jetzt auf indirektem Weg gelungen, indem wir Perdeuteriomethylithium 4- d_3 anstelle von Methylithium 4 verwendeten. Setzte man 1 mMol 1,1-Dimethylsilacyclopentan (3)

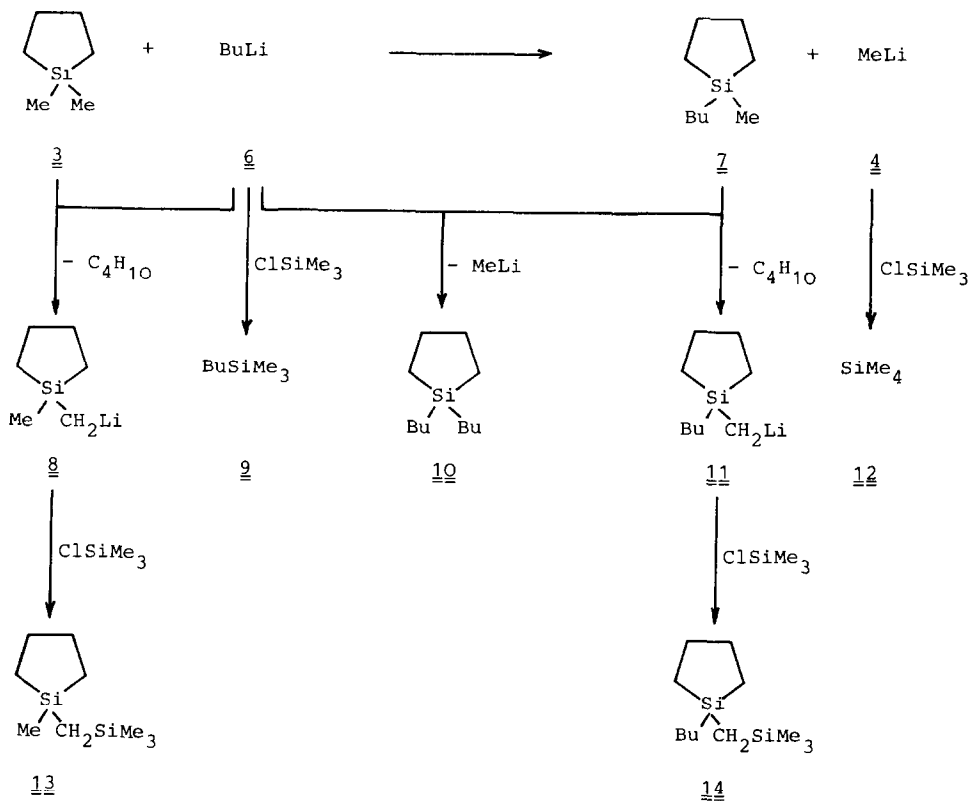


in einer Mikroapparatur [8] unter Argon mit 5 mMol 4- d_3 in 0.5 ml THF- d_8 um und liess im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur stehen, so bildete sich im ^1H -NMR-Spektrum allmählich ein Methyllithium-Singulett bei $\delta -1.9$ ppm, dessen Intensität im Verlaufe einer Woche auf Kosten des Methyl-Signals der Ausgangsverbindung **3** bei $\delta 0.03$ ppm ständig zunahm, bis nach 11 Tagen im Spektrum keinerlei Veränderungen mehr festzustellen waren. Dies spricht für die Verdrängung einer Methylgruppe nach Gl. 2, wobei mit Sicherheit die at-Komplex-Zwischenstufe 2- d_3 durchlaufen wird. Dass anschliessend zu einem erheblichen Teil auch noch die zweite Methylgruppe nach Gl. 3 ausgetauscht wurde, zeigte sich, als man die Reaktionsmischung durch Zugabe von Chlordimethylphenylsilan aufarbeitete. Man erhielt laut GC-MS-Analyse ein 1/1-Gemisch der beiden Silacyclopentane 3- d_3 und 3- d_6 , während das undeuterte Ausgangsmaterial **3** nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die beiden Trimethylphenylsilane **5** und 5- d_3 waren etwa im Verhältnis 1/3 entstanden.



Die Methylgruppen des 1,1-Dimethylsilacyclopentans (**3**) lassen sich auch gegen andere Alkylgruppen austauschen, z.B. bei der Umsetzung mit n-Butyllithium (**6**) (Schema 1). Hier tritt allerdings als Nebenreaktion in erheblichem Masse Metallierung der Ausgangsverbindung **3** und des Monosubstitutionsproduktes **7** auf. Liess man 1.8 mMol **3** mit 3.9 mMol **6** in 0.5 ml THF- d_8 bei

Raumtemperatur stehen, so bildete sich zwar auch hier im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum allmählich das Singulett des Methylolithiums (4). Zusätzlich entstanden aber — etwa halb so schnell — die Carbanionen-Signale der metallierten Verbindungen 8 und 11, und als man nach 17 Tagen mit Chlortrimethylsilan aufarbeitete, erhielt man laut GC-MS-Analyse 4.3% Ausgangsmaterial 3, 14.1% Monosubstitutionsprodukt 7, 16.3% 1,1-Di-n-butylsilacyclopentan (10) sowie 32.2 und 33.1% der Silylierungsprodukte 13 und 14. n-Butyltrimethylsilan (9) und TMS (12) waren im Verhältnis 1/10 entstanden.

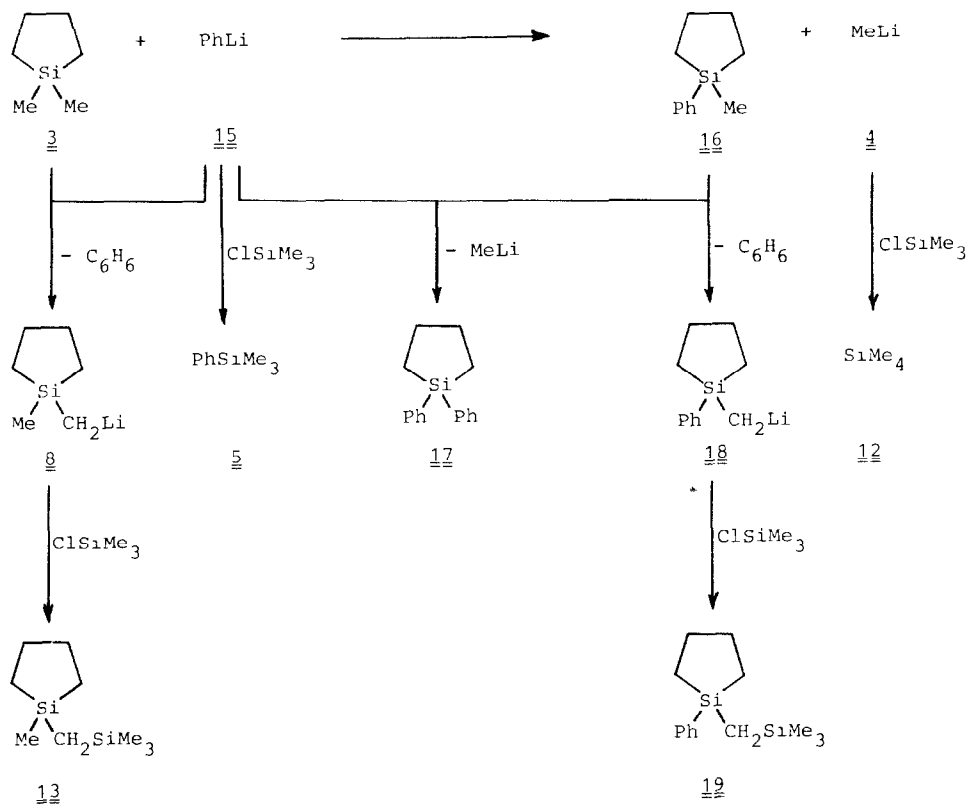


SCHEMA 1

Beim Übergang von THF zu Diethylether als Lösungsmittel lief die Reaktion nicht nur sehr viel langsamer ab, sondern der Anteil an Metallierungsprodukt 8 stieg erwartungsgemäss [1] drastisch an. So erhielt man bei der Umsetzung von 1.9 mMol 3 mit 1.9 mMol 6 in 0.5 ml $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}$ nach 16 Tagen noch 51.8% Ausgangsmaterial 3 und nur 4.7% Monosubstitutionsprodukt 7, während 43.5% Metallierung in Form von 13 nachgewiesen werden konnte. n-Butyltrimethylsilan (9) und TMS (12) entstanden diesmal im Verhältnis 1/2.

Interessanterweise lassen sich die Methylgruppen in 3 sogar, wenn auch langsam, gegen Phenylgruppen austauschen, wobei der Anteil der Metallierung in THF nur halb so hoch ist wie im Falle der Umsetzung mit Butyllithium (6). Setzte man 0.7 mMol 3 mit 1.3 mMol Phenyllithium (15) in 0.6 ml $\text{THF-}d_8$

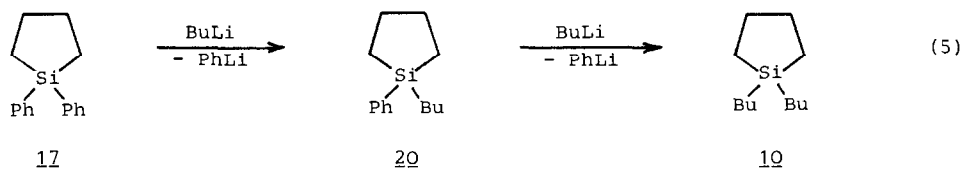
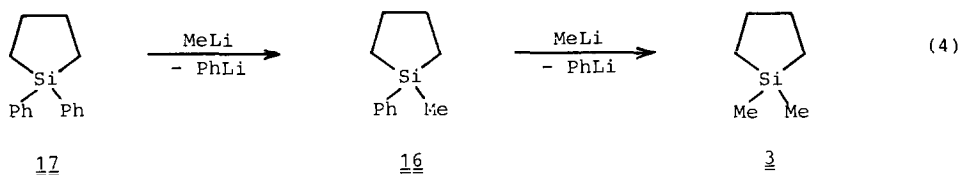
um, so bildeten sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben dem Methyllithium-Singulett bei $\delta -1.9$ ppm erst im Laufe von Tagen die Carbanionen-Signale der Metallierungsprodukte **8** und **18** bei $\delta -2.03$ und -2.10 ppm (Schema 2). Nach zwei monatigem Stehen bei Raumtemperatur erhielt man nach der Silylierung 37.4% Ausgangsmaterial **3**, 17.5% Monosubstitutionsprodukt **16** und 17.0% 1,1-Diphenylsilacyclopentan (**17**) neben 14.4 und 13.7% der Silylierungsprodukte **13** und **19**. Trimethylphenylsilan (**5**) und TMS (**12**) waren im Verhältnis 5/1 entstanden.



SCHEMA 2

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob man in Umkehrung der Reaktion auch Phenylgruppen am Silicium des Silacyclopentans durch Methylgruppen verdrängen kann. Dazu setzte man 1 mMol 1,1-Diphenylsilacyclopentan (**17**) mit 0.9 mMol Methyllithium (**4**) in 0.7 ml THF-*d*₈ um. Nach 2 Wochen, als im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Methyllithium (**4**) mehr nachzuweisen war, wurde der Ansatz mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet und GC-MS-analytisch untersucht. Man erhielt ein Gemisch aus 55.5% Ausgangsmaterial **17**, 42.8% Monosubstitutionsprodukt **16** und 1.7% 1,1-Dimethylsilacyclopentan (**3**) (Gl. 4). An Silylierungsprodukten konnte nur Trimethylphenylsilan (**5**) nachgewiesen werden.

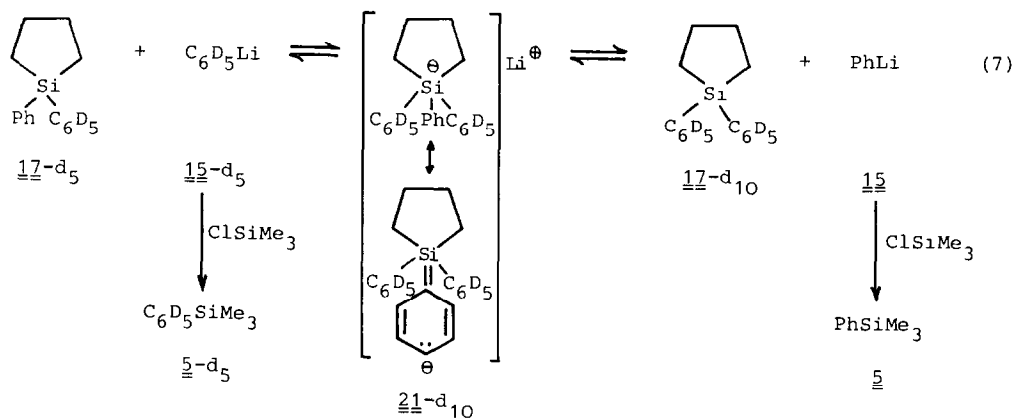
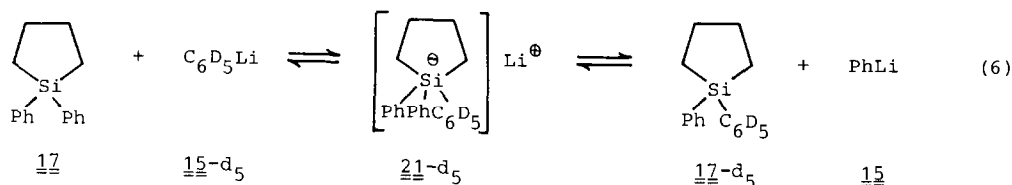
Die entsprechende Umsetzung mit *n*-Butyllithium (**6**) lief erwartungsgemäss sehr viel rascher ab (Gl. 5). So zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Ansatzes aus



8.4 mMol **17** und 6.3 mMol **6**, der bei -30°C in 0.5 ml THF- d_8 durchgeführt worden war, bereits nach 10 Minuten das Vorliegen von 41% Phenyllithium (**15**) an, während n-Butyllithium (**6**) nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die Aufarbeitung nach einem Tag mit Chlortrimethylsilan lieferte neben 20.6% Ausgangsmaterial **17** 70.7% Monosubstitutionsprodukt **20** und 8.7% 1,1-Di-n-butyilsilacyclopentan (**10**). Als Silylierungsprodukt erhielt man wiederum nur Trimethylphenylsilan (**5**).

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch stark vom Lösungsmittel abhängig. Die Umsetzung von 1.9 mMol **17** mit 1.9 mMol n-Butyllithium (**6**) erfolgte z.B. in Et₂O- d_{10} (0.75 ml) nach dem ¹H-NMR-Spektrum etwa 1000mal langsamer als die entsprechende Reaktion in THF- d_8 . Ohne Lösungsmittel war sogar selbst über Wochen keinerlei Reaktion festzustellen.

Dass der Austausch der Phenylgruppen am Silacyclopentan **17** sogar ent-



artet erfolgt, konnte gezeigt werden, als man **17** in THF- d_8 mit Perdeuteriophenyllithium (**15- d_5**) umsetzte (Gl. 6+7). Dazu verfolgte man die Reaktion von 1 mMol **17** mit 1 mMol **15- d_5** in 0.5 ml THF- d_8 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch. Bereits nach 45 Minuten bei Raumtemperatur waren 84 Mol% Phenyllithium (**15**) nachweisbar, wobei man die Intensitäten der Signale bei δ 6.90 (m, *p*-Ph) und 7.95 ppm (*o*-Ph) mit der Gesamtheit der unveränderlichen β -Methylenprotonen des Silacyclopentansystems bei δ 1.67 ppm ins Verhältnis setzte. Die Aufarbeitung nach 4 Tagen mit Chlortrimethylsilan ergab laut GC-MS-Analyse 29% Ausgangsmaterial **17**, 54% **17- d_5** und 17% **17- d_{10}** . Die beiden Trimethylphenylsilane **5** und **5- d_5** waren etwa im Verhältnis 3/2 entstanden. Die im Vergleich zur Dimethylverbindung **3** erhöhte Reaktivität der Diphenylverbindung **17** dürfte auf die Mesomeriestabilisierung der Siliconatkomplex-Zwischenstufe (z.B. **21- d_{10}**) durch $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung zurückzuführen sein.

Experimentelles [9]

1,1-Diphenylsilacyclopentan (**17**) wurde unter Anwendung des Verdünnungsprinzips synthetisiert und zwar durch Umsetzung von 127 g (0.5 Mol) Dichlordiphenylsilan mit einer Grignardlösung, die aus 108 g (0.5 Mol) 1,4-Dibrombutan (EGA-Chemie) und 35 g (1.5 Mol) Magnesium in 500 ml Diethylether hergestellt worden war. Man erhielt 38 g (34%) **17** vom Sdp. 106–107°C/0.03 Torr (Lit. [11] Sdp. 159–162°C/5 Torr) als farblose Kristalle vom Schmp. 21–22°C. Reinheit: 98% ($^1\text{H-NMR}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.09 (m, $2 \times \text{CH}_2\text{-}\alpha$), 1.67 (m, $2 \times \text{CH}_2\text{-}\beta$), 7.35 (m, $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$).

Reaktionsansätze [12]. Umsetzung von 1,1-Dimethylsilacyclopentan (**3**) mit Perdeuteriomethylolithium (**4- d_3**) in THF- d_8 . Aus 0.73 g (5 mMol) Perdeuteriomethyljodid und 0.07 g (10 mMol) Lithium wurde zunächst in 1 ml siedendem Diethylether **4- d_3** hergestellt, durch Evakuieren vom Lösungsmittel befreit und mit 0.5 ml THF- d_8 aufgenommen. Nach Zugabe von 0.19 g (1 mMol) **3** [1] wurde in ein NMR-Röhrchen filtriert und unter Argon abgeschmolzen.

Umsetzung von **3** mit *n*-Butyllithium (**6**) in THF- d_8 . 0.21 g (1.8 mMol) **3** [1] liess man mit 0.25 g (3.9 mMol) **6** in 0.5 ml THF- d_8 17 Tage bei Raumtemperatur stehen.

Umsetzung von **3** mit **6** in $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}$. Wie oben, jedoch mit 0.22 g (1.9 mMol) **3** [1] und 0.12 g (1.9 mMol) **6** in 0.5 ml $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}$.

Umsetzung von **3** mit Phenyllithium (**15**) in THF- d_8 . 1.5 ml (1.3 mMol) einer 2.0 *M* Phenyllithiumlösung (**15**) in Diethylether/Benzol wurden in einer Mikroapparatur [8] durch Evakuieren vom Lösungsmittel befreit, mit 0.6 ml THF- d_8 aufgenommen und mit 0.8 g (0.7 mMol) **3** [1] versetzt.

Umsetzung von 1,1-Diphenylsilacyclopentan (**17**) mit Methylolithium (**4**) in THF- d_8 . 0.24 g (1.0 mMol) **17** liess man mit 0.02 g (0.9 mMol) **4** in 0.7 ml THF- d_8 2 Wochen bei Raumtemperatur stehen.

Umsetzung von **17** mit *n*-Butyllithium (**6**) in THF- d_8 . Die Umsetzung von 1.9 g (8.4 mMol) **17** mit 0.4 g (6.3 mMol) **6** wurde in 0.5 ml THF- d_8 bei –30°C durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte nach 24stdg. Stehen bei Raumtemperatur.

Umsetzung von **17** mit **6** in $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}$. Wie oben, jedoch mit 0.45 g (1.9 mMol) **17** und 0.12 g (1.9 mMol) **6** in 0.75 ml $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}$ bei Raumtemperatur.

Umsetzung von 17 mit Perdeuteriophenyllithium ($15-d_5$) in THF- d_8 . Aus 0.16 g (1.0 mMol) Perdeuteriobrombenzol und 0.03 g (4.3 mMol) Lithium wurde zunächst in 1 ml Diethylether $15-d_5$ hergestellt, durch Evakuieren vom Lösungsmittel befreit, mit 0.5 ml THF- d_8 aufgenommen und mit 0.24 g (1.0 mMol) 17 versetzt.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 A. Maercker, M. Eckers und M. Passlack, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 193.
- 2 R.J.P. Corriu, G. Royo und A. DeSaxcé, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 892.
- 3 M.G. Voronkov, Yu.L. Frolov, V.M. D'yakov, N.N. Chipania, L.I. Gubanova, G.A. Gavrilova, L.V. Klyba und T.N. Aksamentova, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 165.
- 4 E.F. Perozzi und J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1591.
- 5 W.B. Farnham und R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4608.
- 6 A.C. Sau und R.R. Holmes, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 157.
- 7 W.H. Stevenson III und J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 308.
- 8 A. Maercker und K. Weber, *Liebigs Ann. Chem.*, 756 (1972) 43; Vgl. Information Nr. 25 der Fa. Otto Fritz GmbH, Normschliff-Aufbaugeräte, D-6238 Hofheim (Taunus).
- 9 Allgemeine Vorbemerkungen sowie quantitative gaschromatographische Analytik siehe Lit. [10].
- 10 A. Maercker und R. Stötzel, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 1.
- 11 D. Wittenberg und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2677.
- 12 Allgemeine Vorschrift sowie Aufarbeitung durch Silylierung siehe Lit. [10].