

## UNTERSUCHUNGEN AN DIAZOVERBINDUNGEN UND AZIDEN

### LXIII \*. SILYLIERUNG VON $\alpha$ -DIAZOPHOSPHON- UND -CARBON-SÄUREESTERN MIT SILYLTRIFLATEN

THOMAS ALLSPACH, HELMUT GÜMBEL und MANFRED REGITZ\*

*Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Januar 1985)

#### Summary

$\alpha$ -Diazo-phosphonates and -carboxylates react with silyl triflates to give the silylated  $\alpha$ -diazoesters. In the case of *t*-butyl- $\alpha$ -diazoacetate the *C*-silylation is accompanied by a transesterification. Solvolysis of the *C*-silylated diazoacetic acid silylester by *t*-butylamine as well as by methanol takes place.

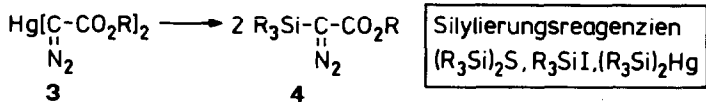
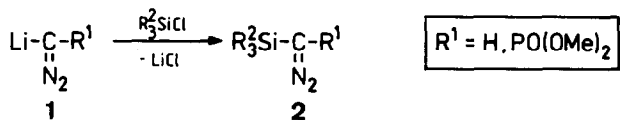
#### Zusammenfassung

$\alpha$ -Diazophosphon- und -carbonsäureester reagieren mit den Silyltriflaten zu den silylierten  $\alpha$ -Diazoestern. Im Falle von Diazoessigsäure-*t*-butylester ist die *C*-Silylierung noch von einer Umesterung begleitet. Der *C*-silylierte Diazoessigsäure-silylester wird im Esterteil sowohl mit *t*-Butylamin als auch mit Methanol solvolysiert.

#### Einleitung

Zwei grundsätzlich verschiedene Synthesewege haben silylierte Diazomethane und  $\alpha$ -Diazoester zugänglich gemacht [2]: Einmal baut man die Diazogruppe an bereits silylsubstituierten Edukten auf so durch Bamford-Stevens-Reaktion [3], Basenspaltung von *N*-Nitroso-*N*-silylmethyl-säureamiden [4,5] oder Diazogruppen-Übertragung [6]. Zum anderen führt man den Silylrest durch elektrophile Diazoalkansubstitution in Diazoverbindung mit dem Strukturinkrement  $\text{CH}=\text{N}_2$  bzw.  $\text{CM}=\text{N}_2$  ein.

\* Teil LXII: siehe Lit. 1.

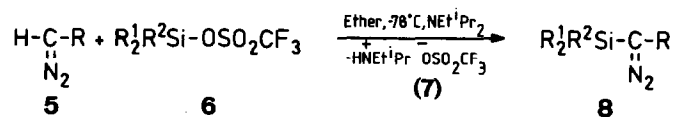


So lassen sich die Lithiumderivate von Diazomethan und (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester (1) unmittelbar mit Silylchloriden in 2 umwandeln [7,8]. Quecksilber-bis(α-diazocarbonsäureester) (3) – diese sind im Gegensatz zu den Lithiumverbindungen 1 bei Raumtemperatur stabil – werden mit Bis(silyl)sulfiden [9], Silyliodiden [10] und Bis(silyl)quecksilber-Verbindungen [11] zu 4 silyliert.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der direkten Silylierung von α-Diazophosphon- und -carbonsäureestern durch Silyltriflate, die, wie kürzlich bekannt wurde, Diazotrimethylsilylmethan in guter Ausbeute zugänglich macht [12].

### C-Silylierung von α-Diazoestern

Lässt man die α-Diazophosphon- und -carbonsäureester 5a–5c mit den Silyltriflaten 6a–6c in Ether bei –78°C im Beisein von Ethyl-diisopropylamin reagieren, so scheidet sich zunächst Ethyl-diisopropylammonium-triflat (7) ab. Die destillative Aufarbeitung der Filtrate führt in hohen Ausbeuten (68–82%) zu den C-silylierten Diazoestern 8a–8h. Die Rolle der Base ist in der Neutralisation des Diazomethylwasserstoffs zu sehen, wobei es zweitrangig ist, ob sie unmittelbar auf 5 einwirkt oder aber erst eine Diazonium-Zwischenstufe deprotoniert, die durch Übertragung des Silylrestes auf den Diazokohlenstoff der Edukte zustande kommt. In jedem Fall schützt sie einmal gebildetes 8 vor der säurekatalysierten Zersetzung (s. hierzu [2]).



5	R
a	PO(OMe) <sub>2</sub>
b	CO <sub>2</sub> Me
c	CO <sub>2</sub> Et

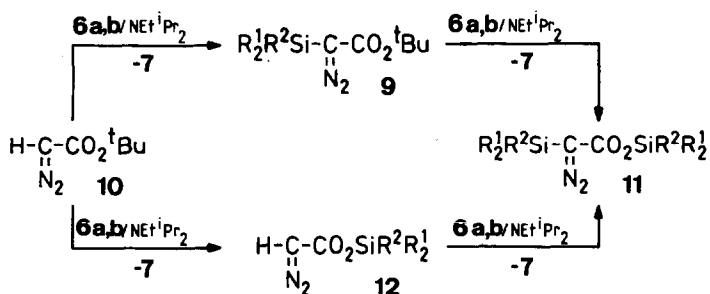
6	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	Me	Me
b	Me	<sup>t</sup> Bu
c	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr

8	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	PO(OMe) <sub>2</sub>	Me	Me
b	PO(OMe) <sub>2</sub>	Me	<sup>t</sup> Bu
c	PO(OMe) <sub>2</sub>	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr
d	CO <sub>2</sub> Me	Me	Me
e	CO <sub>2</sub> Me	Me	<sup>t</sup> Bu
f	CO <sub>2</sub> Me	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr
g	CO <sub>2</sub> Et	Me	<sup>t</sup> Bu
h	CO <sub>2</sub> Et	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr

Die Silyldiazoester **8a–8h** stellen gelbe, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten dar, sind aber thermisch recht stabil. In den IR-Spektren treten strukturbeweisende Diazo-valenzschwingungen ( $2075\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ ) sowie PO- (**8a–8c**:  $1180\text{--}1262\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. CO-Absorptionen (**8d–h**:  $1680\text{--}1695\text{ cm}^{-1}$ ) auf (s. auch Tab. 1). In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man die typischen Protonensignale sowohl für den Esterrest als auch den Silylteil der Diazoester; Methylgruppen, die unmittelbar an Silizium gebunden sind, treten erwartungsgemäss bei hohem Feld in Resonanz (**8a,b,d,e** und **g**:  $\delta$  0.22–0.28 ppm) (s. auch Tab. 1). Es sei noch vermerkt, dass der bei der Reaktion von  $\alpha$ -Diazophosphonsäure-dimethylestern mit Brom-trimethylsilan gefundene Methyl-/Trimethylsilyl-Austausch [13,14] bei den Silyltriflat-Umsetzungen von **5a–5c** nicht beobachtet wurde.

### C-Silylierung und Umesterung

Nicht wie geplant spielte sich die 1:1-Umsetzung von **10** mit **6a** ab: Bereits das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes machte deutlich, dass neben **9a** noch ein weiteres Produkt (**11a**) entstanden war, während ein Teil von **10** noch unverändert vorlag. Die Vermutung, dass ein Teil des Silylierungsreagenzes durch Umesterung verloren gegangen war, wurde indirekt durch die 1:3-Umsetzung von **10** mit **6a** bestätigt, die 76% **11a** lieferte. Natürlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass **11a** teilweise auch über den Diazoessigsäure-silylester **12a** gebildet wurde, doch scheint die C-Silylierung insgesamt der schnellere Teilschritt der Reaktion zu sein.



<b>9,11,12</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>a</b>	Me	Me
<b>b</b>	Me	<sup>t</sup> Bu

Hierfür spricht z.B. auch die Tatsache, dass die 1:3-Umsetzung von **10** mit **6b** ein Gemisch aus **9b** und **11b** liefert, aus dem letzteres in reiner Form destillativ abgetrennt werden konnte. Die beiden Silyl-diazoessigsäure-silylester **11a** und **11b** sind analytisch unspektroskopisch eindeutig abgesichert. Die IR-Spektren zeigen die noch intakte Diazogruppe an ( $2090\text{ cm}^{-1}$ ), die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen verschiedene Methylsignale für C- und O-Silylgruppe erkennen (s. Experimenteller Teil).

Stellt man die Frage nach dem Mechanismus des <sup>t</sup>Bu/Tms-Austausches, so liegt die Annahme nahe, dass die Silyltriflate **6a** und **6b** die  $\alpha$ -Diazoessigsäure-t-butylester



wird unter vergleichbaren Bedingungen weder von *t*-Butylamin noch von Methanol angegriffen, wofür sterische Gründe verantwortlich zu machen sind.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon in ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt. Der als Solvens verwendete Ether war wasserfrei und wurde unter Argon aufbewahrt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 397, Beckman IR-20 A. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240.

Diazoverbindungen. **5a** [16], **5b** [17], **5c** [18], **10** [19]. Silyltriflate. **6a–6c** [18].

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der silylierten $\alpha$ -Diazophosphon- und -carbon-säureester **8a–8h**

Zu der Lösung von 10.0 mmol **5** und 1.54 g (10.0 mmol) Ethyl-diisopropylamin in 50 ml Ether tropft man unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  10.0 mmol **6** in 5 ml Ether. Nach dem Auftauen rührt man weitere 24 h bei Raumtemp., trennt das ausgefallene Ethyl-diisopropylammonium-trifluormethylsulfonat mit einer D3-Umkehrfritte ab, entfernt das Solvens und destilliert den öligen Rückstand i.Vak.. Ausbeuten, Siedepunkte und Elementaranalysen s. Tab. 2.

#### Diazo-trimethylsilylessigsäure-trimethylsilylester (**11a**)

Zu der Lösung von 1.42 g (10.0 mmol) **10** und 4.62 g (30.0 mmol) Ethyl-diisopropylamin in 50 ml Ether tropft man unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  6.67 g (30.0 mmol) **6a** in 15 ml Ether. Nach dem Auftauen rührt man weitere 3 d bei Raumtemp. und

TABELLE 2

#### AUSBEUTEN, SIEDEPUNKTE UND ELEMENTARANALYSEN DER SILYLDIAZOVERBINDUNGEN **8a–8h**

Silyldiazoverbindung ( <b>8</b> )	Ausb. (%) <sup>a</sup>	Sdp. (°C/Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analysen (Gef. (ber.)(%))		
				C	H	N
[Diazo-(trimethylsilyl)methyl]phosphonsäure-dimethylester ( <b>8a</b> )	72	37/0.001	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PSi (222.26)	31.9 (32.42)	6.54 (6.80)	12.6 (12.60)
[( <i>t</i> -Butyl-dimethylsilyl)-diazomethyl]phosphonsäure-dimethylester ( <b>8b</b> )	76	56/0.001	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PSi (264.34)	40.4 (40.89)	7.79 (8.01)	10.4 (10.60)
[Diazo-(triisopropylsilyl)-methyl]phosphonsäure-dimethylester ( <b>8c</b> )	73	79/0.001	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PSi (306.42)	47.2 (47.04)	8.82 (8.88)	9.1 (9.14)
Diazo-(trimethylsilyl)essigsäuremethylester ( <b>8d</b> )	75	51/5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (172.26)	41.7 (41.80)	6.83 (7.02)	16.4 (16.26)
( <i>t</i> -Butyl-dimethylsilyl)-diazoesigsäuremethylester ( <b>8e</b> )	75	41/0.2	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (214.34)	50.1 (50.43)	8.24 (8.46)	13.0 (13.07)
Diazo-(triisopropylsilyl)essigsäuremethylester ( <b>8f</b> )	82	57/0.02	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (256.42)	55.7 (56.21)	9.20 (9.43)	10.8 (10.92)
( <i>t</i> -Butyl-dimethylsilyl)-diazoesigsäureethylester ( <b>8g</b> )	68	55/0.5	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (228.37)	52.6 (52.60)	8.87 (8.83)	12.0 (12.27)
Diazo-(triisopropylsilyl)essigsäureethylester ( <b>8h</b> )	70	63/0.001	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (270.45)	57.6 (57.73)	9.57 (9.69)	10.4 (10.36)

<sup>a</sup> Alle Diazoverbindungen sind gelb.

arbeitet, wie in der allgemeinen Vorschrift (vorstehend) beschrieben, auf. Ausb. 1.75 g (76%) gelbes **11a** vom Sdp. 51°C/1 Torr. IR(Film): 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1665 cm<sup>-1</sup> (CO). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 0.23 und 0.29 ppm (jeweils s, jeweils 9H, Si-Me). Gef.: C, 41.6; H, 7.82; N, 12.3. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (230.41) ber.: C, 41.70; H, 7.87; N, 12.16%.

*Umsetzung von Diazoessigsäure-t-butylester (10) mit (t-Butyl-dimethylsilyl)triflat (6b)*

Die Lösung von 1.42 g (10.0 mmol) **10** und 4.62 g (30.0 mmol) Ethyl-diisopropylamin in 50 ml Ether wird mit 7.93 g (30.0 mmol) **6b** in 15 ml Ether wie für **11a** (vorstehend) beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation erfolgt über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen und liefert zunächst 0.62 g (24%) gelben (t-Butyl-dimethylsilyl)-diazoessigsäure-t-butylester (**9b**) vom Sdp. 50–51°C/0.005 Torr, der noch etwas **11b** enthält (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). IR(Film): 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1690 cm<sup>-1</sup> (CO). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 0.21 (s, 6H, Si-Me), 0.94 (s, 9H, Si-<sup>1</sup>Bu), 1.47 ppm (s, 9H, O-<sup>1</sup>Bu). Auf die Durchführung einer Elementaranalyse wurde verzichtet.

Anschließend erhält man 1.73 g (55%) gelben (t-Butyl-dimethylsilyl)-diazoessigsäure-(t-butyl-dimethylsilyl)ester (**11b**) vom Sdp. 64°C/0.005 Torr. IR(Film): 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1670 cm<sup>-1</sup> (CO). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.21 (s, 6H, Si-Me), 0.27 (s, 6H, O-SiMe), 0.94 (s, 18 H, Si-<sup>1</sup>Bu). Gef.: C, 53.4; H, 9.47; N, 9.0. C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (314.57) ber.: C, 53.45; H, 9.61; N, 8.91%.

*t-Butylammonium-diazo-trimethylsilylacetat (14)*

Zu der Lösung von 0.21 g (0.92 mmol) **11a** in 2 ml Ether tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.14 g (1.93 mmol) t-Butylamin und entfernt nach 2 d das Solvens i. Vak. (Ölpumpe). Es verbleiben 0.17 g (80%) blassgelbes, hydrolyseempfindliches **14** vom Zers.-P. 42°C (rasche Zers. bei Raumtemp.). IR(KBr): 2065 (C=N<sub>2</sub>), 1620 cm<sup>-1</sup> (CO). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 0.21 (s, 9H, Si-Me), 1.26 (s, 9H, Ammonium-<sup>1</sup>Bu), 7.10–7.50 ppm (breit, 3H, <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>). Gef.: C, 46.3; H, 8.82; N, 18.0. C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (231.37) ber.: C, 46.72; H, 9.15, 18.16%.

Der Diazoester **11b** reagiert weder unter obigen Bedingungen mit t-Butylamin noch wenn man ihn in unverdünntem Amin unter Rückfluss (22 h) erhitzt.

*Solvolyse von 11a mit Methanol*

Die Lösung von 0.60 g (2.60 mmol) **11a** in 20 ml Ether wird unter Rühren bei Raumtemp. mit 0.83 g (2.60 mmol) Methanol versetzt und nach 3 h i. Vak. eingedampft. Es verbleiben 0.44 g (98%) Diazo-trimethylsilylessigsäure-methylester (**8d**) als gelbe Flüssigkeit. IR(Film): 2090 (C=N<sub>2</sub>), 1690 cm<sup>-1</sup> (CO). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.27 (s, 9H, Si-Me), 3.70 ppm (s, 3H, OMe). Mit weiteren 0.83 g (2.60 mmol) Methanol in 20 ml Ether erfolgt langsam weitere Solvolyse zu **5b**; <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe [17].

Der Diazoester **11b** geht unter obigen Bedingungen keine Umsetzung mit Methanol ein.

**Dank**

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung. Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 W. Theis und M. Regitz, *Tetrahedron*, 41 (1985) im Druck.
- 2 Übersicht: M. Regitz, *Diazoalkane-Eigenschaften und Synthesen*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart 1977; M. Regitz und G. Maas, *Aliphatic Diazo Compounds Properties and Syntheses*, Academic Press, New York 1985, im Druck.
- 3 A.G. Brook und P.F. Jones, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4353.
- 4 D. Seyferth, A.W. Dow, H. Menzel und T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1080.
- 5 U. Schöllkopf und H.U. Scholz, *Synthesis*, (1976) 271.
- 6 S. Mori, I. Sakui, T. Aoyama und T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, (1982) 3380.
- 7 M.F. Lappert und J. Lorberth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 836; M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc., A* (1970) 2554.
- 8 M. Regitz, B. Weber und U. Eckstein, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 1002.
- 9 U. Schöllkopf und N. Rieber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 906; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 884; U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber und V. Jacobi, *Liebigs Ann. Chem.*, 730 (1969) 1.
- 10 K.D. Kaufmann und K. Rühlmann. *Z. Chem.*, (1968) 262.
- 11 O.A. Kruglaya, I.B. Fedot'eva, B.V. Fedot'ev, V.V. Keiko und N.S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, 46 (1976) 930; *Chem. Abstr.*, 85 (1976) 21537a.
- 12 M. Martin, *Synth. Commun.*, 13 (1983) 809.
- 13 M. Regitz und R. Martin, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 163.
- 14 M. Regitz und R. Martin, *Tetrahedron*, 40 (1985) im Druck.
- 15 Vergleichswerte für t-Butylamin:  $\delta$  1.15 (<sup>t</sup>Bu) bzw. 1.23 ppm (NH<sub>2</sub>): F.A. Bovey, *NMR-Data Tables for Organic Compounds Bd. 1*, Interscience Publishers, New York, 1967, S. 80.
- 16 D. Seyferth, R.S. Marmor und P. Hilpert, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1379.
- 17 N. Searle, *Org. Synth. Coll. Vol.*, 4 (1963) 424.
- 18 Käuflich: Fluka GmbH, D-7910 Neu-Ulm.
- 19 M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth. Coll. Vol.*, 5 (1973) 179.