

Journal of Organometallic Chemistry, 378 (1989) C1–C5
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

JOM 20406

Preliminary communication

Neuartige Silyltriflat-Derivate

Wolfram Uhlig und Alfred Tzschach *

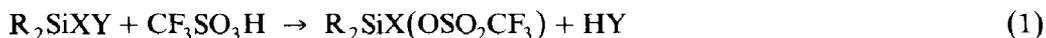
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, Postfach, DDR-4010 Halle/Saale (G.D.R.)

(Eingegangen den 8. September 1989)

Abstract

The selective cleavage of phenylsilanes by triflic acid gives novel silyltriflates. Unique, substituted derivatives have been synthesized by alkylation with organometallic reagents. Triflate derivatives of oligo- and cyclo-silanes are similarly formed.

Die hochreaktiven Silyltriflate $R_3SiOSO_2CF_3$ und $R_2Si(OSO_2CF_3)_2$ sind wertvolle Reagentien in der organischen Chemie [1–5]. Darüberhinaus bieten sie interessante synthetische Alternativen zur Knüpfung von Silicium-Element-Bindungen [6,7]. Bisher wurde jedoch nur eine begrenzte Zahl von Silyltriflaten beschrieben [8]. Von besonderem Interesse sind dabei die Arbeiten von Bassindale und Stout [9] über die selektive Spaltung von Silicium-Element-Bindungen durch Trifluormethansulfonsäure gemäss Gl. 1.



(X, Y = α -Np, Ph, Cl, H; R = Me, Et, t-Bu)

Sie konnten zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung signifikant in der Reihenfolge α -Np > Ph > Cl > H \gg Me, Et, t-Bu abnimmt. Damit werden erstmals auch Silyltriflate mit Silicium-Wasserstoff-Bindungen zugänglich.

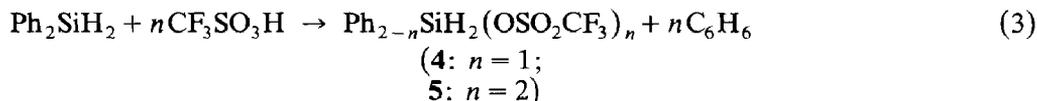
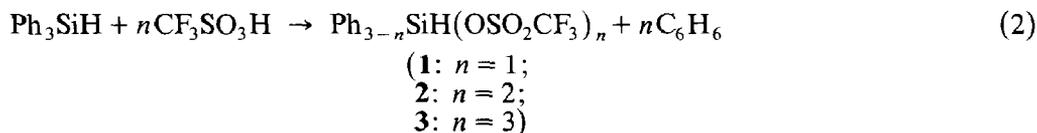
Konzentrierten sich die bisherigen Arbeiten vorrangig auf die Einführung nur einer Triflat-Gruppe in Silane, so war unser Interesse auf den Einbau mehrerer Gruppen sowie die Darstellung von Triflatderivaten der Oligosilane gerichtet. Entsprechend der obigen Abspaltungssequenz stellen leicht zugängliche phenylsubstituierte Silane geeignete Ausgangsverbindungen für neuartige Silyltriflatderivate dar. So reagieren Diphenyl- und Triphenylsilan mit Trifluormethansulfonsäure unter quantitativer Abspaltung der Phenylgruppen gemäss Gl. 2, 3 zu den Triflaten 1–5. Da die Abspaltung stufenweise erfolgt, sind alle Zwischenstufen präparativ fassbar. Die erhaltenen Produkte zeigen eine hohe spektroskopische Reinheit, so

Tabelle 1
 ^{29}Si - und ^1H -NMR-Daten der Silyltriflate

	Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$^1\text{J}(\text{SiH})$ (Hz) CDCl_3	^1H NMR				
				MeSi	t-BuSi	SiH	PhSi/CpSi	
1	$\text{Ph}_2\text{HSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	-6.2	257	-	-	4.64(s)	7.0-7.4(m)	
2	$\text{PhHSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$	-27.9	306	-	-	4.87(s)	7.1-7.5(m)	
3	$\text{HSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$	-88.0	465	-	-	5.44(s)	-	
4	$\text{PhH}_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	-8.5	248	-	-	4.73(s)	7.0-7.5(m)	
5	$\text{H}_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$	-48.5	314	-	-	5.17(s)	-	
6	$\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4$	-3.7 ^a	-	-	-	-	-	
7	$\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	-16.7; +17.9 ^a	-	-	-	-	7.0-7.4(m)	
8	$\text{Me}_3\text{SiSiPh}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$	-13.6; +1.8 ^a	-	-	-	0.63(s)	7.0-7.5(m)	
9	$\text{Me}_3\text{SiSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$	-12.9; -63.8 ^a	-	-	-	0.74(s)	-	
10	$\text{Ph}_9\text{Si}_5(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	-36.4; -35.5; -4.7 ^a	-	-	-	0.82	-	
11	$\text{MeHSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$	-6.7	308	-	-	0.02(d)	7.0-7.5(m)	
12	t-BuH ₂ Si(OSO ₂ CF ₃)	-13.5	253	-	1.07(s)	4.50(q)	-	
13	t-BuMePhSiH	-0.8	73	-	0.98(s)	4.76(s)	7.0-7.5(m)	
14	C ₅ H ₃ MeHSi(OSO ₂ CF ₃)	+12.3	224	-	-	4.24(q)	3.34; 6.1-6.2(m)	
				-	-	4.13(dq)		

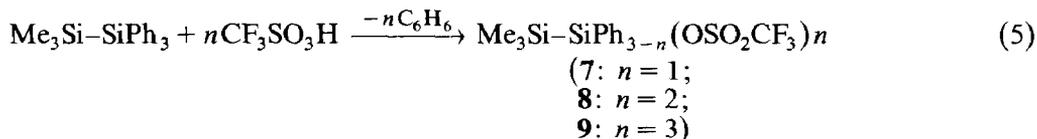
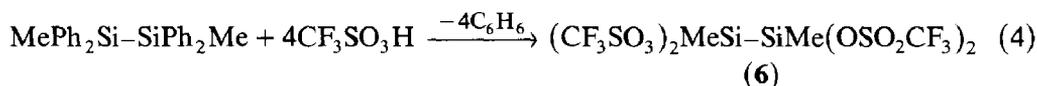
^a Lösungsmittel CDCl_3 ; alle anderen ^{29}Si -NMR-Messungen ohne Lösungsmittel.

dass Folgeumsetzungen ohne vorherige Aufarbeitung durchgeführt werden können.

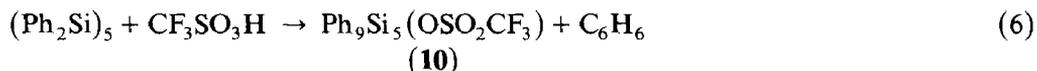


5 beansprucht dabei als Synthesebaustein besonderes Interesse, da es im Gegensatz zu H_2SiCl_2 problemlos handhabbar ist.

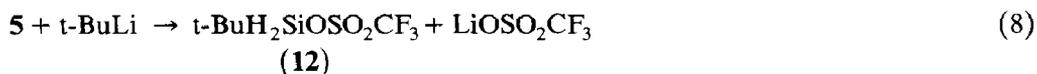
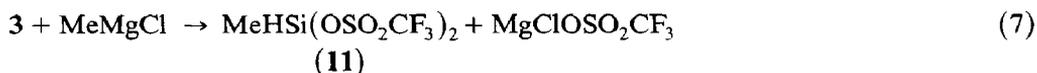
In analoger Weise lässt sich auch eine breite Palette von Triflatderivaten der Disilane herstellen, wie Gl. 4, 5 an symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Vertretern zeigt.



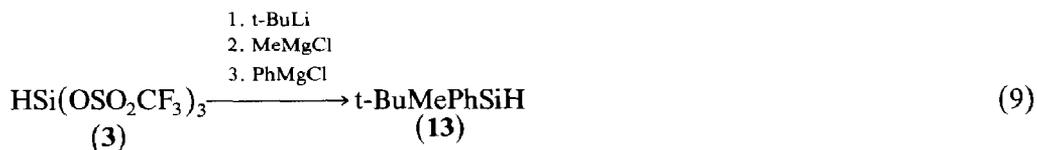
Das Reaktionsprinzip lässt sich schliesslich auch auf Cyclosilane ausdehnen, was in Gl. 6 am Beispiel des Dekaphenylpentasilans demonstriert wird. Allerdings lassen sich selektiv maximal nur zwei Triflatgruppen einführen, wobei das disubstituierte Produkt bezüglich seiner Stereochemie noch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Bei höherem Zusatz von Trifluormethansulfonsäure sind Ringspaltungsreaktionen nicht auszuschliessen.



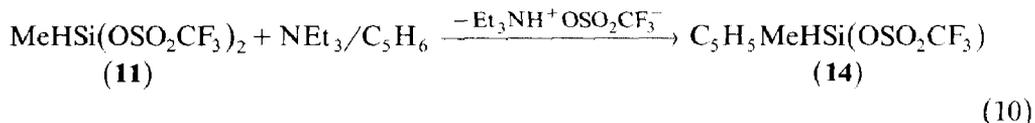
Aus den erhaltenen Silyltriflaten werden weitere Derivate durch die Umsetzung mit Organolithium- oder Organomagnesiumverbindungen gemäss Gl. 7, 8 leicht zugänglich, wie **11** und **12** demonstrieren.



Die einzelnen Alkylierungsstufen verlaufen dabei derart selektiv, dass in einer Eintopfreaktion ausgehend von **3** die Racemate chiraler Silane in Ausbeuten über 80% entsprechend Gl. 9 zugänglich sind.



In interessanter Weise werden auch cyclopentadienylsubstituierte Silyltriflate gemäss Gl. 10 erhalten. **11** reagiert mit Cyclopentadien und Triethylamin unter Abspaltung von Triethylammoniumtriflat.



Alle Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Einzeldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die synthetisierten Verbindungen stellen interessante Synthesebausteine für eine Vielzahl neuer siliciumorganischer Verbindungen dar, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

Synthese der Verbindungen 1–10. 0.02 mol des Silanes werden in 10 ml CHCl_3 gelöst und bei 0°C unter Rühren mit der entsprechenden Menge Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Umsetzung ist nach 10 min beendet und verläuft quantitativ, so dass nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in der Regel keine destillative Aufarbeitung erforderlich ist. Thermische Belastung führt darüberhinaus häufig zur Zersetzung der Verbindungen.

Bei Einsatz flüssiger Phenylsilane kann auf das Lösungsmittel verzichtet werden. Bei der Spaltung des Dekaphenylpentasilans wird die Lösungsmittelmenge so gewählt, dass das Silan vollständig gelöst vorliegt.

Alkylierung der Silyltriflate 11–13. 0.05 mol des entsprechenden Silyltriflates werden in 100 ml Ether gelöst und bei 0°C mit der stöchiometrischen Menge des Alkylierungsmittels versetzt. Die Magnesiumsalze der Trifluormethansulfonsäure fallen teilweise aus, die Lithiumsalze bleiben in Lösung. Nach Ende der exothermen Reaktion wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Die Salze werden mit Pentan gefällt und abfiltriert. Man fraktioniert im Vakuum unter schonenden Bedingungen:

11: Kp. $45^\circ\text{C}/2$ Torr; Ausbeute: 83%

12: Kp. $47^\circ\text{C}/15$ Torr; Ausbeute: 87%

13: Kp. $84^\circ\text{C}/2$ Torr; Ausbeute: 81%

Cyclopentadienylmethylsilyltriflat 14. 0.02 mol **11** werden in 100 ml Ether gelöst. Man tropft 0.02 mol einer Mischung aus Triethylamin und Cyclopentadien in Ether bei 0°C zu. Dabei fällt Triethylammoniumtriflat quantitativ als braunes Öl aus. Das Öl wird abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert. Kp. $65^\circ\text{C}/10$ Torr; Ausbeute: 77%.

Die Elementaranalysen der Verbindungen **1–14** (C, H-Werte) entsprechen den Erwartungen.

Literatur

- 1 H. Emde et al., *Synthesis*, (1982) 1.
- 2 R. Noyori, S. Murata und M. Suzuki, *Tetrahedron*, 37 (1981) 3899.
- 3 E.J. Corey und P.B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4871.
- 4 P.J. Stang, M. Hanack und L.R. Subramanian, *Synthesis*, (1982) 85.

- 5 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Chem.*, 28 (1988) 409.
- 6 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Chem.*, im Druck.
- 7 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 8 M. Schmeisser, P. Satori, und B. Lippsmeier, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 868.
- 9 A.R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.