

JOM 23363

Synthese funktioneller Silyltriflate auf der Basis von Allylsilanen

W. Uhlig

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach 8, O-4010 Halle / S. (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Oktober 1992)

Abstract

The highly reactive silyl triflates are valuable reagents in organosilicon chemistry. New difunctional silyl triflates, $R_2SiX(OTf)$ ($X = CH_2=CHCH_2$, $CH_2=CH$, OCH_3 ; $OTf = OSO_2CF_3$) have been prepared by substitution of allyl or phenyl groups at silicon by the trifluoromethanesulfonyl group. The presence of the electron-withdrawing triflate group leads to a strong deactivation of the other substituents at the silicon atom, and therefore the displacement of a second group is much slower than the first step. For this reason a stepwise substitution on the silicon atom has been found. The reaction rate of the cleavage of the Si–Y bond decreases in the order ($Y =$) $CH_2=CHCH_2 > C_6H_5 > CH_2=CH$, $CH=C$, $OCH_3 > CH_3$.

Zusammenfassung

Die hochreaktiven Silyltriflate sind wertvolle Reagenzien in der siliciumorganischen Chemie. Neue difunktionelle Silyltriflate, $R_2SiX(OTf)$ ($X = CH_2=CHCH_2$, $CH_2=CH$, OCH_3 ; $OTf = OSO_2CF_3$), wurden mittels Substitution von Allyl- oder Phenylgruppen am Silicium durch die Trifluormethansulfonylgruppe hergestellt. Die Anwesenheit der elektronenziehenden Triflatgruppe führt zu einer starken Desaktivierung der anderen Substituenten am Silicium und somit verläuft eine Zweitsubstitution viel langsamer als der erste Schritt. Daher wird eine stufenweise Substitution am Silicium beobachtet. Die Spaltungsgeschwindigkeit der Bindung Si–Y sinkt in der Reihenfolge ($Y =$) $CH_2=CHCH_2 > C_6H_5 > CH_2=CH$, $CH=C$, $OCH_3 > CH_3$.

1. Einleitung

Silyltriflate sind als hochelektrophile Silylgruppenüberträger wertvolle Synthesebausteine in der siliciumorganischen Chemie [1]. In jüngerer Zeit kommen auch Silyl-bis(triflate) verstärkt zum Einsatz [2–8]. Dabei läßt sich zeigen, daß beide Triflatgruppen stufenweise durch unterschiedliche Substituenten ausgetauscht werden können. Die methodisch verwandte Bifunktionalisierung von Di-*t*-butylchlorsilyltriflat wurde erst kürzlich beschrieben [9]. Dabei wird deutlich, daß nicht nur Trialkylsilylgruppen mittels ihrer Triflatderivate übertragbar sind, sondern es sind variable Substitutionsmuster am Silicium möglich. Quantitative Aussagen über die Austrittstendenz verschiedener nucleofuger Abgangsgruppen bei Silylierungsprozessen machen dieses Verhalten verständlich [10]. Danach sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten von Silylierungsreaktionen mit Silyltriflaten mindestens um den Faktor

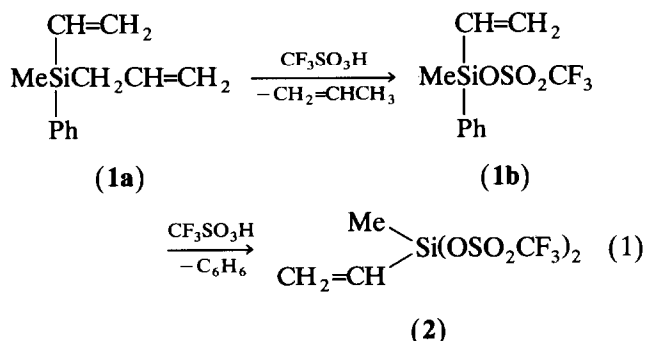
10^4 größer als bei der Umsetzung mit anderen Silylierungsreagenzien R_3SiX ($X = Cl$, CH_3SO_3 , *p*- $CH_3C_6H_4SO_3$, $C_6H_5SO_3$, Me_3SiOSO_3 , $CF_3CH_2SO_3$, Br). Einzig die relativ instabilen Iodsilane werden mit ähnlicher Geschwindigkeit substituiert.

Prinzipiell ist es also möglich, Silylgruppen mit variablen Substitutionsmustern mittels ihrer Triflatderivate zu übertragen. Der begrenzende Faktor ist deren Herstellbarkeit. Einige neue funktionell substituierte Silyltriflate sollen im folgenden vorgestellt werden.

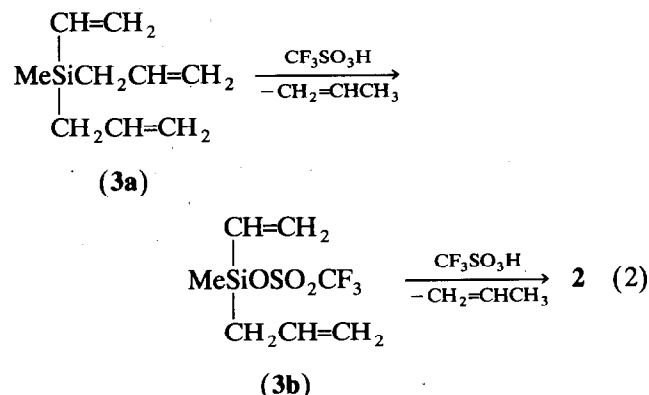
2. Ergebnisse und Diskussion

Als günstigste Methode zur Darstellung von Silyltriflaten hat sich die Protodesilylierung von Phenylsilanen erwiesen [11,12]. Hierbei handelt es sich letztlich um eine einfache elektrophile Substitution am Aromaten

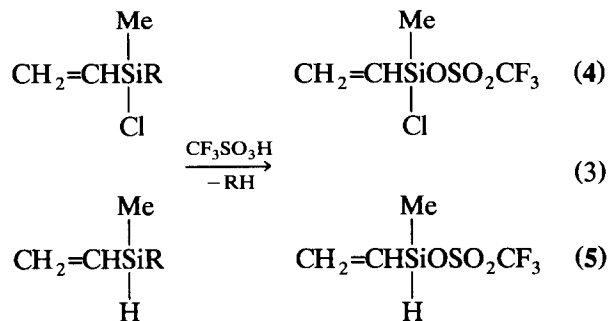
[13]. Auch andere Organosiliciumverbindungen wie Allyl-, Vinyl- und Alkynylsilane unterliegen leicht der elektrophilen Substitution [14]. Sollte die Abspaltung dieser Gruppen selektiv in einer bestimmtem Reihenfolge verlaufen, würde sich damit ein leichter Zugang zu einer Reihe von olefinsubstituierten Silyltriflaten ergeben. Die Umsetzung der Modellverbindung **1a** zeigte, daß tatsächlich eine bestimmte Abspaltungssequenz eingehalten wird (Gl. (1)).



Die Abspaltung der Vinylgruppe aus **2** gelingt jedoch nicht mehr. Aufgrund der stark elektronenziehenden Substituenten am Silicium ist ein weiterer elektrophiler Angriff auf das α -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe nicht begünstigt. Während **1b** quantitativ entsteht und keiner destillativen Reinigung bedarf, beträgt die Ausbeute von **2** nach Destillation 80%. In der Reaktionslösung lassen sich mittels NMR-Spektroskopie ungefähr 10% $\text{MePhSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ nachweisen ($\delta(^{29}\text{Si}) - 10.5$ ppm). Es tritt folglich in untergeordnetem Maße die Protodesilylierung der Vinylgruppe als Konkurrenzreaktion zur Desilylierung der Phenylgruppe auf. Quantitative Ausbeuten von **2** werden hingegen erhalten, wenn vom Diallylmethylvinylsilan **3a** ausgegangen wird (Gl. (2)).

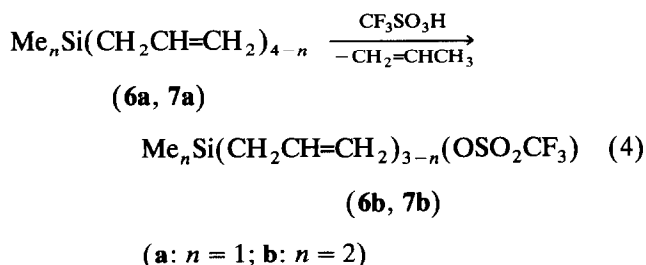


Die Substitutionsmuster der vinylierten Silyltriflate sind nun noch weiter variierbar. So lassen sich ausgehend von den entsprechenden Allyl- oder Phenylsilanen die chlor bzw. wasserstoffsubstituierten Verbindungen **4**, **5** nach Gl. (3) erhalten.

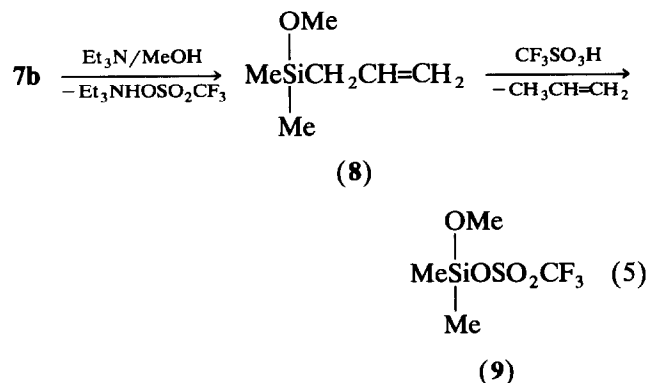


(R = Ph, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)

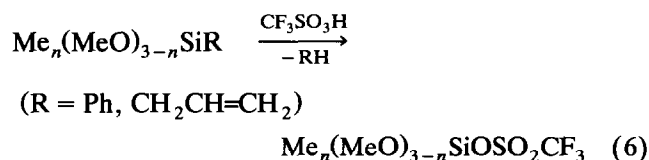
Wie schon Gl. (2) zeigt, erfolgt die Abspaltung der hochreaktiven Allylgruppen mittels Trifluormethansulfonsäure stufenweise. Geht man also von den mehrfach allylsubstituierten Silanen **6a**, **7a** aus, so werden die Allylsilyltriflate **6b**, **7b** nach Gl. (4) zugänglich. Die Selektivität der Abspaltung der Allylgruppen steigt dabei mit sinkender Reaktionstemperatur. Die Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur ergibt neben 25% der Ausgangsverbindungen und 50% **6b**, **7b** auch 25% Silyl-bis-(triflate) als Nebenprodukte. Bei einer Reaktionstemperatur von -40°C und sehr langsamer Zugabe der Säure werden **6b**, **7b** hingegen in 90% Ausbeute isoliert.



Am Beispiel von **7b** sei gezeigt, daß sich weitere synthetische Möglichkeiten ergeben. Die Umsetzung mit $\text{Et}_3\text{N}/\text{MeOH}$ führt zum Allyldimethylmethoxysilan **8**. Aus diesem kann mit Trifluormethansulfonsäure die verbliebene Allylgruppe leicht substituiert werden. Die Methoxygruppe verhält sich dabei inert. Es resultiert das alkoxy-substituierte Silyltriflat **9** nach Gl. (5):



Aufbauend auf dieser Synthese gelang nun auch die Darstellung der Dimethoxy- bzw. Trimethoxysilyltriflate **10**, **11** sowohl aus Allyl- als auch aus Phenylsilanen gemäß Gl. (6). Die Umsetzung der Allylverbindungen verläuft dabei jeweils schneller als die der analogen Phenylverbindungen. Die Ausbeuten sind im Fall der Allylsilane quantitativ, so daß auf Reinigungsoperationen verzichtet werden kann. Ausgehend von den Phenylsilanen werden nach Aussagen der ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen Ausbeuten von 80–90% erreicht. Bei der Destillation treten jedoch leicht Zersetzungerscheinungen auf. Daher sind die Allylsilane als Ausgangsverbindungen zu bevorzugen.



(10: $n = 1$; 11: $n = 0$)

Unter Einbeziehung früherer Arbeiten über Alkinylsilyltriflate [5] läßt sich damit für die Protodesilylierung

der Bindung Si–Y mittels Trifluormethansulfonsäure die Reaktionssequenz ($Y =$) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{CH}, \text{CH}\equiv\text{C}, \text{OCH}_3 > \text{CH}_3$ festlegen. Die Reaktionsfolge zwischen den Vinyl-, Alkynyl- und Alkoxy-substituenten ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Die funktionell substituierten Silyltriflate, die mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden (Tab. 1, 2), sind den bekannten Silylierungsreaktionen acider Element–Wasserstoff-Bindungen zugänglich [1–5,15,16]. Unser besonderes Interesse gilt derzeit der Nutzung der hohen Reaktivität der Allylsilylbindung zur Erzeugung spezieller Substitutionsmuster im Oligosilanbereich.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Die Allylsilane **1a**, **3a**, **6a**, **7a** werden aus den entsprechenden Chlorsilanen durch Umsetzung mit Allylmagnesiumchlorid in THF hergestellt. Eine verallgemeinerungsfähige Vorschrift wurde von O'Brien gegeben [17].

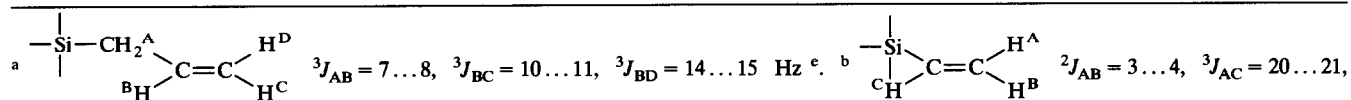
TABELLE 1. ^{29}Si -NMR- sowie physikalische Daten der Verbindungen 1–11

Nr.	Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})^b$ (ppm)	Siedepunkt (°C/Torr)	Summenformel	Mol- masse	Analysen (Gef. (ber.) (%))	
						C	H
(1a)	AllMePhViSi ^a	–13.1	91– 93/15	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}$	188.20	76.34 (76.58)	8.32 (8.50)
(1b)	MePhViSi(OTf)	+23.7	110–112/15	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$	296.21	40.87 (40.55)	3.87 (3.71)
(2)	MeViSi(OTf) ₂	–5.2	77– 79/10	$\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$	368.19	15.95 (16.31)	1.40 (1.63)
(3a)	All ₂ MeViSi	–8.3	58– 60/40	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Si}$	152.17	70.65 (71.03)	10.78 (10.51)
(3b)	AllMeViSi(OTf)	+31.5	63– 65/10	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$	260.18	31.98 (32.31)	4.47 (4.23)
(4)	MeViSiCl(OTf)	+10.7	68– 71/10	$\text{C}_4\text{H}_6\text{ClF}_3\text{O}_3\text{SSi}$	254.60	18.55 (18.87)	2.53 (2.36)
(5)	MeViHSi(OTf)	+10.2	42– 44/15	$\text{C}_4\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$	220.15	21.49 (21.82)	2.97 (3.18)
(6a)	All ₃ MeSi ^c	–0.3	65– 67/15	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}$	166.18	76.89 (72.27)	10.50 (10.83)
(6b)	All ₂ MeSi(OTf)	+33.0	71– 73/10	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$	274.19	34.77 (35.04)	4.55 (4.74)
(7a)	All ₂ Me ₂ Si ^c	+0.3	40– 42/30	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}$	140.16	68.22 (68.55)	11.15 (11.42)
(7b)	AllMe ₂ Si(OTf)	+39.4	54– 56/12	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$	248.17	28.67 (29.04)	4.21 (4.43)
(8)	Me ₂ (MeO)SiAll	+17.4	59– 61/120	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OSi}$	130.14	55.09 (55.37)	10.43 (10.76)
(9)	Me ₂ (MeO)Si(OTf)	–5.6	46– 48/10	$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_4\text{SSi}$	238.15	19.86 (20.17)	3.49 (3.78)
(10)	Me(MeO) ₂ Si(OTf)	–42.9	57– 59/10	$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_5\text{SSi}$	254.15	18.65 (18.90)	3.71 (3.54)
(11)	(MeO) ₃ Si(OTf)	–86.4	65– 67/10	$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_6\text{SSi}$	270.15	17.43 (17.78)	3.50 (3.33)

^a All = $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$; Vi = $\text{CH}_2=\text{CH}$; OTf = OSO_2CF_3 . ^b Messungen ohne Lösungsmittel, Standard: D_2O -Kapp. ^c Vgl. [18].

TABELLE 2. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 1–11 in CDCl₃ (δ in ppm)

Nr.	MeSi	CH ₂ =CHCH ₂ ^a				CH ₂ =CH ^b			Sonstige
		A	B	C	D	A	B	C	
1a	0.31(s)	1.5(d)	5.97(m) ^c	4.73(d)	4.77(d)	–	5.97(m) ^c	–	7.3–7.6 (m, Ph)
1b	0.63(s)	–	–	–	–	5.87(dd)	6.01(dd)	6.11(dd)	7.4–7.8 (m, Ph)
2	0.84(s)	–	–	–	–	6.18(dd)	6.35(dd)	6.42(dd)	–
3a	0.12(s)	1.62(d)	5.85(m) ^c	4.87(d)	4.89(d)	–	5.85(m) ^c	–	–
3b	0.49(s)	1.66(d)	5.95(m) ^c	4.90(d)	4.93(d)	–	5.95(m) ^c	–	–
4	0.89(s)	–	–	–	–	6.22(dd)	6.31(dd)	6.51(dd)	–
5	0.62(d) ^d	–	–	–	–	6.10(dd)	6.23(dd)	6.40(m)	5.00 (dq, SiH)
6a	0.00(s)	1.56(d)	5.76(ddt)	4.85(d)	4.87(d)	–	–	–	–
6b	0.48(s)	1.60(d)	5.81(ddt)	4.91(d)	4.94(d)	–	–	–	–
7a	0.01(s)	1.53(d)	5.77(ddt)	4.83(d)	4.85(d)	–	–	–	–
7b	0.52(s)	1.61(d)	5.82(ddt)	4.94(d)	4.96(d)	–	–	–	–
8	0.23(s)	1.53(d)	5.80(ddt)	4.74(d)	4.77(d)	–	–	–	3.57 (s, MeO)
9	0.37(s)	–	–	–	–	–	–	–	3.61 (s, MeO)
10	0.41(s)	–	–	–	–	–	–	–	3.65 (s, MeO)
11	–	–	–	–	–	–	–	–	3.71 (s, MeO)



³J_{BC} = 14...16 Hz^e. ^c Verschiebungswerte der einzelnen Protonen wegen Überlagerung nicht bestimmt, vgl. [19]. ^d ³J_(HSiCH₃) = 3 Hz. ^e Ein signifikanter Einfluß der Substituenten am Silicium auf die Kopplungskonstanten von Allyl- und Vinylgruppen ist nicht feststellbar.

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung mittels Trifluormethansulfonsäure

0.01 mol des entsprechenden Allyl- oder Phenylsilans werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst. Bei –20°C tropft man unter Rühren die stöchiometrische Menge Trifluormethansulfonsäure langsam zu. Bei Umsetzung der Allylsilane tritt spontan eine Gasentwicklung von Propen auf. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 1 h nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Silyltriflate resultieren als wasserklare, mitunter leicht gelblich gefärbte Flüssigkeiten. Eine Fraktionierung im Vakuum ist in der Regel möglich (s. Tab. 1). Zersetzungsercheinungen sind jedoch vor allem bei den Verbindungen 9–11 nicht zu vermeiden. Für Folgeumsetzungen empfiehlt es sich daher, den Reaktionsverlauf mittels ¹H-NMR zu kontrollieren und die Silyltriflate ohne weitere Reinigungsoperationen zu verwenden.

3.2. Allyldimethylmethoxysilan 8

0.01 mol 7b werden in 100 ml Diethylether vorgelegt. Bei –20°C wird eine Mischung stöchiometrischer Mengen Triethylamin und Methanol in 50 ml Diethylether unter Rühren zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur läßt man 1 h nachrühren. Das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure fällt als hellgelbes Öl an und wird abgetrennt. Man entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert im Vakuum. Die

Siedepunkte und die analytischen Daten der Verbindungen 1–11 sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Literatur

- H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hoffmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis*, (1982) 1.
- A. Fronda, F. Krebs, B. Daucher, T. Werle und G. Maas, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 253.
- K. Matyjaszewski und Y. L. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 7.
- W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 601 (1991) 125.
- W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 603 (1991) 109.
- E. J. Corey und B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4871.
- J. v.d. Eycken, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3871.
- J. v.d. Eycken, *Tetrahedron*, 42 (1986) 4297.
- J. W. Gillard, R. Fortin, E. L. Grimm, M. Mailard, M. Tjepkema, M. A. Bernstein und R. Glaser, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 1145.
- H. H. Hergott und G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 1718.
- A. R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.
- W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 43.
- T. H. Chan und I. Fleming, *Synthesis*, (1979) 761.
- W. Uhlig und C. Tretner, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) C1.
- W. Uhlig, *Habilitationschrift*, Universität Halle, 1991.
- S. O'Brien, M. Fishwick, B. McDermott, M. G. Wallbridge und G. A. Wright, *Inorg. Synth.*, 13 (1972) 73.
- J. Schraml, V. Chvalovsky, M. Mägi und E. Lippmaa, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 42 (1977) 306.
- J. Schraml und V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 503.