

Synthese von 1,2-Bis(silyl)indolen unter Anionischer 1,2-Silatropie

Andrea Frenzel ^a, Uwe Klingebiel ^a, Wolfgang Lüttke ^b und Ursula Pieper ^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

^b Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 2, D-37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Oktober 1993)

Abstract

Under the influence of *n*-butyllithium, 1-(tert.-butyldimethylsilyl)indole (**1**) submits to an 1,2-silatropie giving the 2-(tert.-butyldimethylsilyl)indole (**2**). Treating **2** with *n*-butyllithium and fluoro- or chlorosilane leads to 1,2-bis(silyl)indoles (**3,4**). **1** was characterized by crystal structure and **2** by complete ¹³C-NMR analyses in solution.

Zusammenfassung

1-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol (**1**) unterzieht sich unter Einwirkung von *n*-Butyllithium einer 1,2-Silylgruppenwanderung unter Bildung von 2-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol (**2**). Nach erneuter Lithiierung und Behandlung mit Fluor- oder Chlorsilan gelingt die Synthese von 1,2-Bis(silyl)indolen (**3,4**). **1** wurde kristallstrukturanalytisch untersucht und **2** aus Lösung vollständig ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

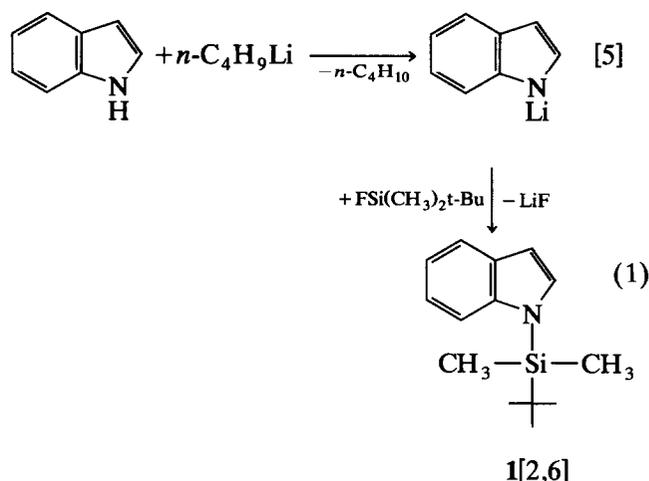
Key words: Silyl; Lithium; Silane

1. Einleitung

Mit der Silylierung von Indol befassen sich bislang nur wenige Arbeiten. Sowohl die Synthese N-substituierter Indole durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Einführung von Silylsubstituenten [1,2], als auch eine 4-Silylierung via Birch-Reduktion [3] sind bekannt. Kürzlich gelang die Synthese von 1,3-Bis(silyl)indolen [4]. An dieser Stelle soll erstmals die Synthese von 1,2-Bis(silyl)indolen vorgestellt werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

N-Lithiumindol wird bei der Behandlung mit tert.-Butylfluordimethylsilan in **1** überführt (Gl. 1) [1,2].



1 wurde kristallstrukturanalytisch untersucht [7] (Abb. 1).

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß der Si(1)–N(1)-Bindungsabstand von 177,5(1) pm sehr groß ist. Das Siliciumatom liegt 13,2(1) pm über der Ebene des Indols und ist leicht verzerrt tetraedrisch umgeben.

Correspondence to: Prof. Dr. U. Klingebiel.

* Kristallstruktur-Korrespondenzautorin.

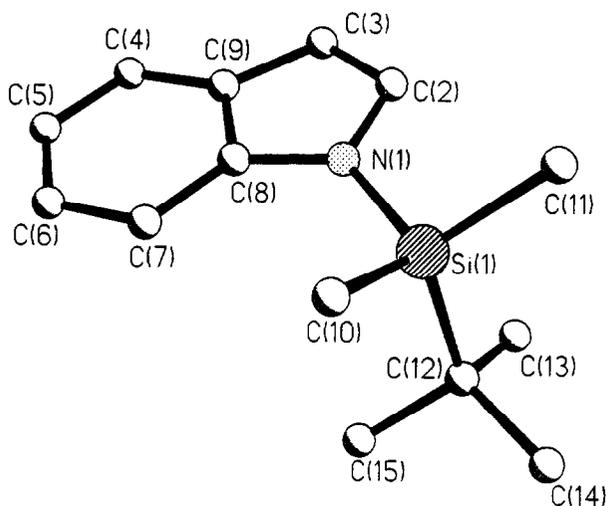


Abb. 1. Kristallstruktur von 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): Si(1)–N(1) 177,5(1), N(1)–C(2) 139,55(2), N(1)–C(8) 139,7(2), C(2)–N(1)–C(8) 105,72(11), C(2)–N(1)–Si(1) 123,11(9), C(8)–N(1)–Si(1) 130,75(9).

Das Stickstoffatom N(1) ist annähernd planar umgeben, d.h. die Winkelsumme am Stickstoffatom beträgt $359,6^{\circ}$. Die Abweichung von der durch C(2), C(8) und Si(1) definierten Ebene beträgt $5,6(1)$ pm.

Sundberg und Russell fanden [6], daß sich 1 bei der Behandlung mit *n*-Butyllithium in Tetramethylethylen-diamin und anschließender Zugabe von Wasser einer 1,2-Silylgruppenwanderung unterzieht. Das hierbei gebildete 2-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol (2) wurde bislang ausschließlich ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Da die ^1H -Resonanzen extrem lösungsmittel- und konzentrationsabhängig sind, fehlte eine genaue Strukturaufklärung. Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie gelang uns nun die vollständige Charakterisierung von 2 aus Lösung, fehlende Kernresonanzdaten wurden ergänzt.

3. Vollständige ^{13}C -NMR-Charakterisierung von 2-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol

Für die vollständige ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von 2 wurde die Kopplung zwischen benachbarten ^{13}C -Isotopen der Kohlenstoffatome des Indols genutzt. Liegt von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen eines als ^{13}C -, das andere als ^{12}C -Isotop vor, so erzeugt das $^{13}\text{C}_1$ -Atom aus Abb. 2(a) im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Singulett-Signal.

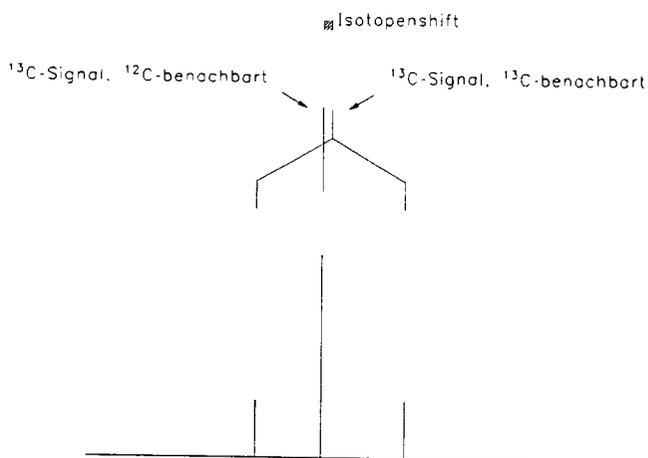
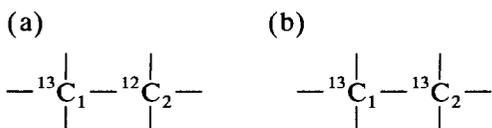


Abb. 3. Isotopenshift.

Abb. a. Kopplung zwischen benachbarten Kohlenstoffisotopen.

Auf den gemessenen ^{13}C -Kern bezogen besteht etwa 1% des benachbarten Kohlenstoffatoms ebenfalls aus dem ^{13}C -Isotop (Abb. 2(b)). Für diese Verbindung spaltet das Signal des $^{13}\text{C}_1$ -Atoms aufgrund der $^{13}\text{C}_1$ – $^{13}\text{C}_2$ -Kopplung zu einem Dublett auf.

Die Verbindungen aus Abb. 2a und 2b sind nicht identisch und erzeugen somit im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei um den Isotopenshift verschobene Signale (Abb. 3).

Die Zahl der aufgrund von ^{13}C – ^{13}C -Kopplung entstehenden Dubletts im ^{13}C -NMR-Spektrum des Indols ist proportional zur Anzahl der zu einem gemessenen ^{13}C -Kern benachbarten Kohlenstoffatome.

Im ^{13}C -NMR-Übersichtsspektrum von 2 wies das Signal bei 136,00 ppm zwei Seitenbanden auf, welche aufgrund der aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum bekannten ^{13}C – ^{29}Si -Kopplungskonstante als Siliciumsatelliten identifiziert werden konnten. Durch Verstärken und Strecken des ^{13}C -NMR-Spektrums im Bereich dieses Signals wurde ein weiteres Dublett sichtbar. Da das

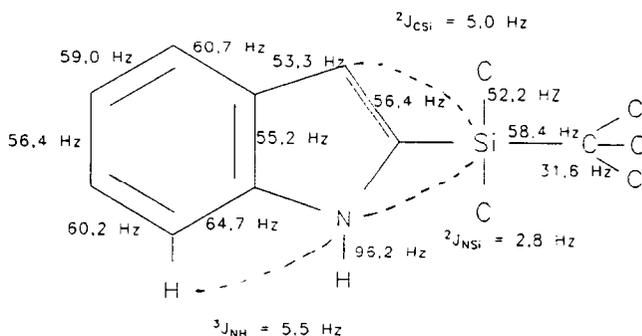


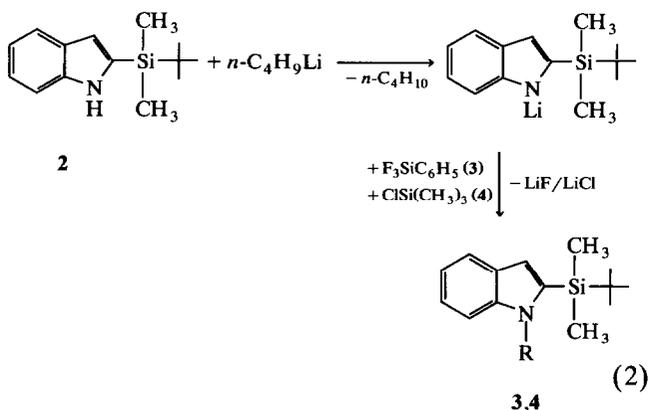
Abb. 4. Kopplungskonstanten von (2).

C-2-Atom als einziges aller Kohlenstoffatome von **2** ausschließlich einen weiteren Kohlenstoffkern in Nachbarschaft hat, konnte diese Resonanz dem C-2-Atom zugeordnet werden. Die tert.-Butyldimethylsilylgruppe ist somit an das C-2-Atom gebunden. Die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstante von 56,3 Hz, welche beim C-2-Atom auftritt, findet sich bei den Seitenbanden der Resonanz bei 112,71 ppm wieder. Dieses Signal kann somit dem zum C-2-Atom benachbarten C-3-Atom zugeordnet werden. Ausgehend vom C-3-Atom kann über die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten das Signal des C-9-Atoms identifiziert werden. Auf analogem Weg ist die vollständige Zuordnung aller Signale und aller Kopplungskonstanten zu den entsprechenden Kohlenstoffkernen von **2** möglich. Abb. 4 faßt die gewonnenen Kopplungskonstanten zusammen.

Die von Sundberg und Russell postulierte Silylierung am C-2-Atom konnte somit bestätigt und fehlende ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -Kernresonanzdaten ergänzt werden.

4. Synthese der 1,2-Bis(silyl)indole **3** und **4**

Bei der Behandlung von **2** mit *n*-Butyllithium in Hexan geht dieses in das entsprechende N-Lithiumderivat über, welches unter Einwirkung von Trifluorphenylsilan (Trimethylchlorsilan) in **3** (**4**) überführt wird (Gl. 2).



Mit **3** und **4** konnten unter schrittweiser Einführung beider Silylgruppen die ersten 1,2-Bis(silyl)indole dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

5. Experimenteller Teil

MS: Varian CH-5-Spektrometer, NMR: 30%ige Lösung in CDCl_3 , TMS, C_6F_6 intern, CH_3NO_2 extern, Bruker AM 250- bzw. MSL 400-Kernresonanzgerät.

5.1. Kristalldaten von 1-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol (**1**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NSi}$: monoklin, $P2_1/c$; $a = 1103,3(1)$ pm, $b = 1044,8(1)$ pm, $c = 1270,5(1)$ pm, $\beta = 110,42(1)^\circ$; $V = 1,373$ nm³; $M_r = 231,4$; $d_r = 1,12$ g cm⁻³; $Z = 4$; $F(000) = 504$; $\lambda = 71,073$ nm; $T = 153$ K; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0,15$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Huber-Siemens AED II an einem $0,5 \times 0,5 \times 0,6$ mm großen Kristall im Bereich von $8^\circ < 2\theta < 58^\circ$. Es wurden 4318 Reflexe gesammelt, davon sind 3675 symmetrieunabhängig und 3084 beobachtet mit $F > 4\sigma(F)$.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [7] und mit voller Matrix mit allen Daten nach F^2 verfeinert (SHELXL-93) [8]. Die finalen R -Werte betragen $wR2$ (alle Daten) = 0,108; $R1$ ($F > 4\sigma(F)$) = 0,040 ($R1 = (\sum |F_o - F_c|) / \sum F_o$; $wR2 = ((\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum wF_o^4)^{0,5}$, $w^{-1} = 2(F_o)^2 + (0,056P)^2 + 0,41P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$).

Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe von Abstandsrestraints für äquivalente H-Atome isotrop verfeinert; verfeinerte Parameter: 229, Restelektronendichte: $0,55 / -0,3 \times 10^{-6}$ ep m⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim fachinformationzentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400724, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

5.2. 2-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol (**2**)

Es werden die in der Lit. [6] fehlenden Kernresonanzdaten ergänzt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NSi}$ (231,40): ^{13}C -NMR: -6,01 (s, Si- CH_3), 16,90 (s, C- CH_3), 26,40 (s, C- CH_3), 110,75 (s, C-7), 112,71 (s, C-3), 119,60 (s, C-5), 120,50 (s, C-4), 122,21 (s, C-6), 128,65 (s, C-9), 136,00 (s, C-2), 138,67 (s, C-8). ^{15}N -NMR: -245,11. ^{29}Si -NMR: -1,80.

5.3. 1,2-Bis(silyl)indole **3**, **4**

0,01 mol (2 g) von **2** [6] werden in 20 ml Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Anschließend wird die Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit 0,01 mol Trifluorphenylsilan (1,5 g) bzw. Trimethylchlorsilan (1,1 g) versetzt und weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen vom Lithiumfluorid wird das Rohprodukt durch Destillation im Hochvakuum (**3**) bzw. Säulenchromatographie an Kieselgel [Eluent: Hexan: THF (3 : 1)] (**4**) gereinigt.

5.4. 1-(Difluorphenylsilyl)-2-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol (**3**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{NSi}_2$ (373,65): Ausb. 0,95 g (25%), Sdp. $126^\circ\text{C} / 0,04$ mbar, MS (70 eV): m/z (%) = 373 (100)

[M]⁺; ¹H-NMR: 0,49 (t, ⁶J_{HF} = 1,40 Hz, Si-CH₃, 6H), 1,13 (t, ⁷J_{HF} = 0,53 Hz, C-CH₃, 9H), 6,91 (dd, ³J_{HF} = 2,10 Hz, ⁴J_{HH} = 1,40 Hz, H-3, 1H), 7,21–7,87 (m, H-4–H-7, C₆H₅, 9H); ¹³C-NMR: –3,48 (t, ⁵J_{CF} = 3,66 Hz, Si-CH₃), 17,67 (s, C-CH₃), 27,13 (t, ⁶J_{CF} = 0,95, C-CH₃), 113,33 (t, ⁴J_{CF} = 3,50 Hz, C-7), 121,56, 122,78, 123,58 (s, C-4–C-6), 125,45 (t, ²J_{CF} = 25,16 Hz, Si-C), 128,49 (t, ³J_{CF} = 0,68 Hz, C-2), 128,58 (s, C-3, C-5, SiC₆), 131,10 (t, ⁴J_{CF} = 0,97, C-9), 132,79 (s, C-4, SiC₆), 134,42 (t, ³J_{CF} = 1,20 Hz, C-2, C-6, SiC₆), 141,72, 143,81 (C-3, C-8); ¹⁹F-NMR: 32,54 ppm; ²⁹Si-NMR: –73,94 (¹J_{SiF} = 259,55 Hz, C₆H₅SiF₂), 0,40 (s, Si(CH₃)₂C₄H₉).

121,25, 122,76 (C-4–C-6), 136,40 (C-9), 137,33 (C-2), 141,92 (C-8); ²⁹Si-NMR: –1,39 (Si(CH₃)₂), 10,74 (Si(CH₃)₃).

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Wolfgang Zolke danken wir für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Literatur

5.5. 1-(Trimethylsilyl)-2-(tert.-Butyldimethylsilyl)indol (4)

C₁₇H₂₉NSi₂ (303,65): Ausb. 1,09 g (36%), MS (70 eV): *m/z* (%) = 303(8) [M]⁺, 246(100) [M – C₄H₉]⁺; ¹H-NMR: 0,35 (s, Si(CH₃)₂, 6H), 0,52 (s, Si(CH₃)₃, 9H), 0,95 (s, C(CH₃)₃, 9H), 7,01–7,19 (m, H-3, H-5, H-6, 3H), 7,46–7,76 (m, H-4, H-7, 2H); ¹³C-NMR: –4,83 (Si(CH₃)₂), –0,12 (Si(CH₃)₃), 17,54 (C-CH₃), 26,92 (C-CH₃), 110,33 (C-7), 112,85 (C-3), 119,81,

- 1 D.A. Shirley und P.A. Roussel, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 375.
- 2 U. Klingebiel, W. Lüttke und M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 51.
- 3 A.M. Barrett, D. Dauzonne, I.A. O'Neil und A. Renaud, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4409.
- 4 U. Klingebiel, W. Lüttke, M. Noltemeyer und H.G. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 41.
- 5 A. Frenzel, *Diplomarbeit*, Göttingen, 1993.
- 6 R.J. Sundberg und H.F. Russell, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3324.
- 7 G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A46 (1990) 467.
- 8 G.M. Sheldrick, Göttingen, 1993.