

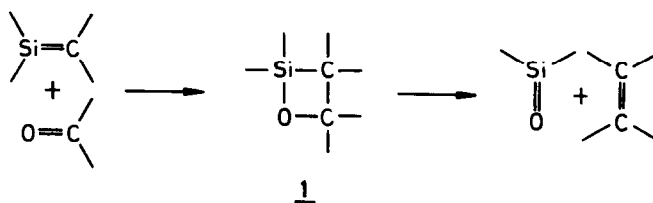
STABILE 1,2-SILAOXETANE DURCH UMSETZUNG VON
 1,1-BIS(TRIMETHYLSILYL)-2(R)-2-TRIMETHYLSILOXY-
 1-SILAETHEN MIT CYCLOPENTADIENONEN UND α -PYRONEN

Gottfried Märkl* und Michael Horn

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

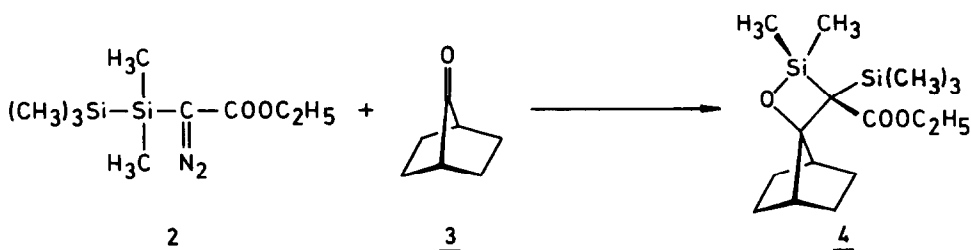
Summary: The title silaalkenes react with cyclopentadienones to give the stable 1,2-silaoxetanes. The silaoxetanes of fluorenone, benzophenone and α -pyrones undergo rearrangement- and cleavage reactions.

1,2-Silaoxetane 1 werden als Zwischenstufen bei den Abfangreaktionen von instabilen Silaalkenen mit nicht enolisierbaren Ketonen unter Bildung von Alkenen und Silanonen postuliert:



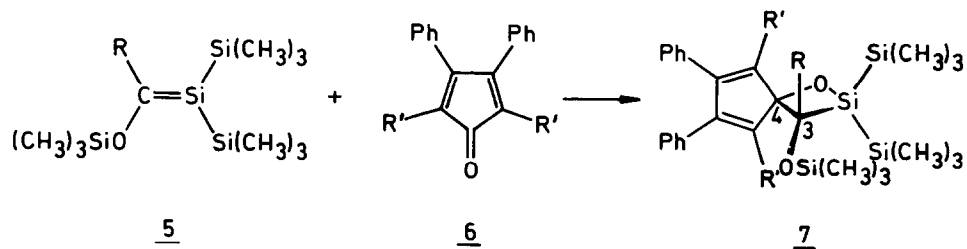
Die Isolierung der 1,2-Silaoxetane gelang bisher nicht, weil diese offensichtlich unter den Bedingungen der Darstellung der Silaalkene nicht stabil sind [1].

Die von W. Ando und Mitarb. [2] beschriebene Bildung eines stabilen 1,2-Silaoxetans 4 beim Erhitzen von Pentamethyldisilanyldiazotat 2 in 7-Norbornon 3 veranlaßt uns, über unsere eigenen Untersuchungen zu berichten.



Wir können zeigen, daß die 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2(R)-2-trimethylsiloxy-1-silaethene 5, die in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit den dimeren 1,2-Disilacyclobutanen stehen [3], mit den tetrasubstituierten Cyclopentadienonen 6 zu den 1,2-Silaoxetanen 7 mit spiro-

cyclischer Struktur reagieren; eine (4+2)-Cycloaddition von 5 mit 6 - wie sie mit offenkettigen Dienen stattfindet [3] - wird nicht beobachtet:



5a, R = Ph

5b, R = C(CH₃)₃

6a, R' = Ph

6b, R' = C₂H₅

6c, R' = COOCH₃

7a, R = R' = Ph

7b, R = Ph; R' = C₂H₅

7c, R = Ph; R' = COOCH₃

7d, R = C(CH₃)₃; R' = Ph

Zur Bildung von 7a - 7c wird das Dimere von 5a in siedendem Dioxan oder Toluol in Gegenwart des entsprechenden Cyclopentadienons umgesetzt. Das photochemisch dargestellte Silaethen 5b [3] reagiert bereits bei Raumtemperatur mit 6a (Tabelle 1).

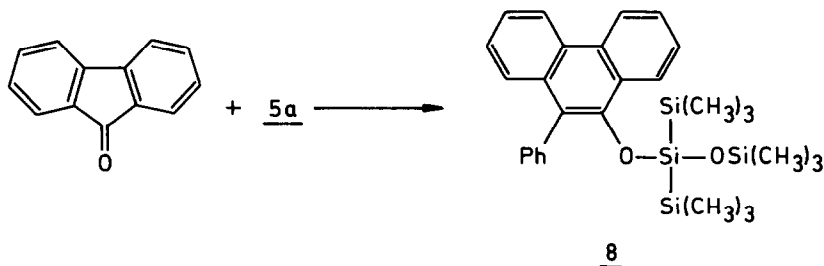
Tabelle 1

Verb.	Reaktionsbedingungen	Ausb. %	Schmp. °C	¹ H-NMR (δ, ppm) Si(CH ₃) ₃ OSi(CH ₃) ₃	¹³ C-NMR (δ, ppm) Si(CH ₃) ₃ OSi(CH ₃) ₃	C ³ C ⁴
<u>7a</u>	Dioxan, 2h 100 °C	61	183- 185	-0.33; -0.12 0.20	-1.18, -0.40 3.25	72.67 87.24
<u>7b</u>	Toluol, 15min 110 °C	75	103- 104	-0.24; -0.05 0.32	-0.78, 0.71 2.53	68.54 87.44
<u>7c</u>	Toluol, 15min 110 °C	67	164- 165	-0.38; 0.18 0.21		
<u>7d</u>	Ether, 18h 20 °C	63	165- 167	-0.19; 0.18 0.26		

In den IR-Spektren von 7 wird keine C=O-Valenzschwingung beobachtet. Die ¹H-NMR- und die ¹³C-NMR-Spektren zeigen das Vorliegen von drei verschiedenen Si(CH₃)₃-Gruppen; die in 4 für das Spirokohlenstoffatom (C⁴) beobachtete Tieffeldverschiebung (δ = 113.8 ppm) wird für C⁴ in 7 nicht beobachtet.

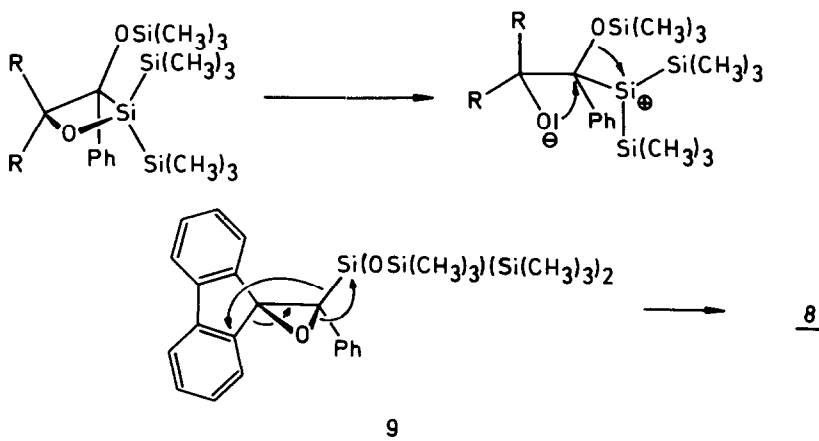
Die Umsetzung von Fluorenon mit 5a verläuft überraschend nicht zu dem entsprechenden 1,2-Silaoxetan. Hier entsteht das 9-Siloxy-10-phenylphenanthren 8, dessen Struktur sich durch die Spaltung des Silylethers

mit Methyllithium [4] zum 9-Hydroxy-10-phenyl-phenanthren (Schmp. 137-139 °C, Lit. Schmp. 142-143 °C [5] eindeutig beweisen läßt:



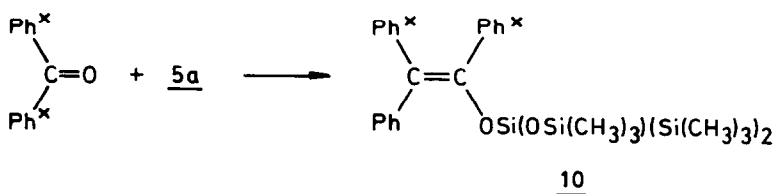
8, Ausb. 77 %, Schmp. 90 - 91 °C, $^1\text{H-NMR}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: $\delta = -0.27$ ppm; $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$: 0.27 ppm.

Die Bildung von **8** kann nur mit einer Umlagerung des zunächst entstandenen 1,2-Silaoxetans zum silylsubstituierten Oxiran **9** und einer "double migration" [6] von **9** zu **8** erklärt werden:



Bei einer einfachen Silylverschiebung ("silyl migration" [6]) in **9** wäre ein 9-[(Bis(trimethylsilyl)-trimethylsiloxy)siloxy-benzyliden]-fluoren und nicht das Ringerweiterungsprodukt **8** zu erwarten gewesen.

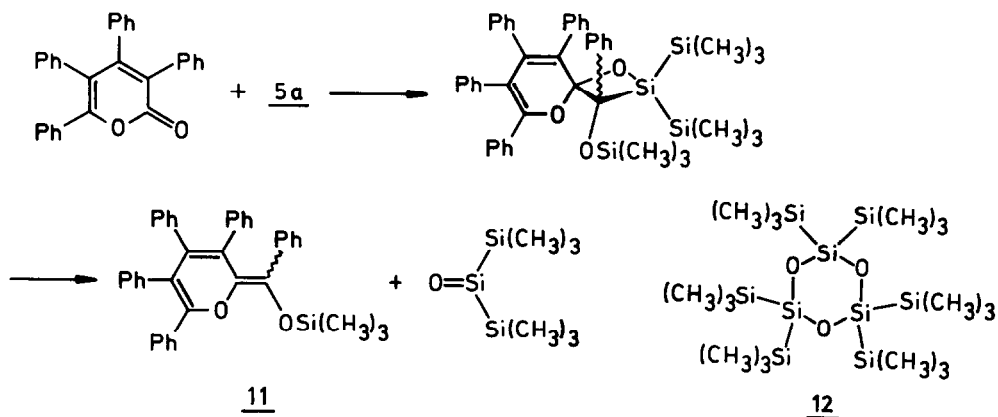
Nach diesen Befunden ist es wahrscheinlich, daß der bei der Umsetzung von Benzophenon mit **5a** gebildete Silylether **10** ebenfalls das Ergebnis einer "double migration" des intermediär entstehenden Oxirans sein muß:



Eine exp. Unterscheidung zur einfachen Silylverschiebung wäre allerdings nur mit substituierten Benzophenonen möglich.

10, Ausb. 77 %, Schmp. 92-93 °C; $^1\text{H-NMR}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: -0.09 ppm; $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$: 0.05 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: -1.78 ppm; $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$: 2.24 ppm.

Die Umsetzung von α -Pyronen mit den Silaalkenen 5 verläuft wiederum andersartig. Hier zerfallen die primär gebildeten 1,2-Silaoxetane im Sinne einer "Peterson-Wittig-Reaktion" zu den 2H-Pyran-Derivaten 11 und Bis-trimethylsilyl-silanon, das zu 12 trimerisiert:



11a, Ausb. 16 %, Schmp. 135-143 °C; $^1\text{H-NMR}$; OSiMe_3 : δ = 0.09 ppm; MS: 562.23 ($\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C.M. Golino, R.D. Bush, D.N. Roark, L.H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* 66, 29 (1974); D.N. Roark, L.H. Sommer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 167; M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 149, 37 (1978).
- [2] W. Ando et al., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6830 (1982).
- [3] A.G. Brook, J.W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 83 (1979).
- [4] G. Stork, P.F. Hudrlik, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4464 (1968).
- [5] C.F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 480 (1934); R.C. Reynold, C. Fuson, S.J. Strycker, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2633 (1957).
- [6] A.R. Bassindale, A.G. Brook, P. Chen, J. Lennon, *J. Organomet. Chem.* 94, C21 (1975).

(Received in Germany 17 January 1983)