

Synthese von racemischem Acetyl(t-butyl)methylphenylsilan und Acetylmethylphenyl[(trimethylsilyl)methyl]silan: Substrate für stereoselektive mikrobielle Reduktionen

Reinhold Tacke ^{*}, Kirsten Fritsche, Andrea Tafel und Frank Wuttke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 8. Dezember 1989)

Abstract

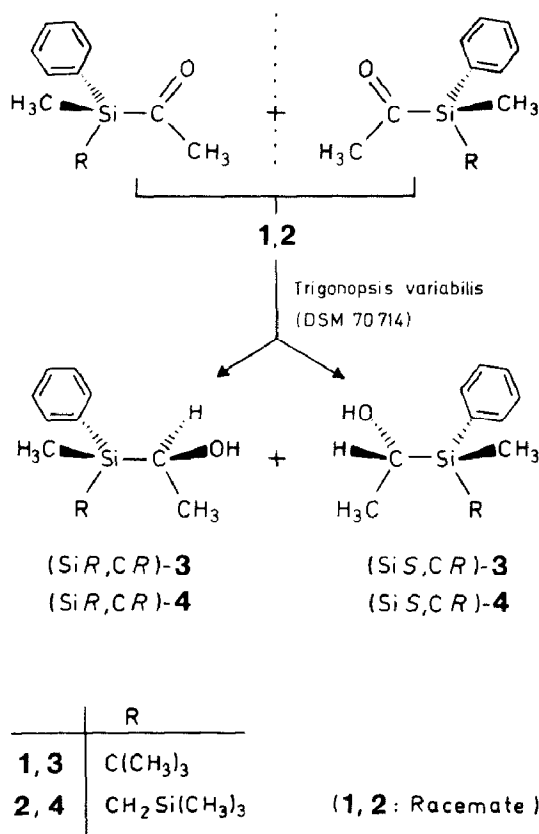
The racemic acetyltriorganylsilanes $\text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiC}(\text{O})\text{Me}$ (**1**) and $\text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiC}(\text{O})\text{Me}$ (**2**) were prepared from MePhSiCl_2 . Compounds **1** and **2** are available by two different three-step syntheses. Method a: $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiCl}$ (**5**) $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiC}(\text{Me})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ (**7**) $\rightarrow$ **1** (total yield 36%); $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiCl}$ (**6**) $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiC}(\text{Me})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ (**8**) $\rightarrow$ **2** (total yield 30%). Method b: $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow$ **5** $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiC}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ (**9**) $\rightarrow$ **1** (total yield 45%); $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow$ **6** $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiC}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ (**10**) $\rightarrow$ **2** (total yield 33%). The acetyltriorganylsilanes **1** and **2** and the precursors **5**–**10** are novel. The silanes **1** and **2** can be used as substrates for enantioselective microbial reductions ($\text{R}_3\text{SiC}(\text{O})\text{Me} \rightarrow \text{R}_3\text{SiCH}(\text{OH})\text{Me}$).

Zusammenfassung

Die racemischen Acetyltriorganylsilane $\text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiC}(\text{O})\text{Me}$ (**1**) und $\text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiC}(\text{O})\text{Me}$ (**2**) wurden ausgehend von MePhSiCl_2 dargestellt. Beide Verbindungen sind durch zwei verschiedene dreistufige Synthesen zugänglich. Methode a: $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiCl}$ (**5**) $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiC}(\text{Me})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ (**7**) $\rightarrow$ **1** (Gesamtausbeute 36%); $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiCl}$ (**6**) $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiC}(\text{Me})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ (**8**) $\rightarrow$ **2** (Gesamtausbeute 30%). Methode b: $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow$ **5** $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{C})\text{SiC}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ (**9**) $\rightarrow$ **1** (Gesamtausbeute 45%); $\text{MePhSiCl}_2 \rightarrow$ **6** $\rightarrow \text{MePh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiC}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ (**10**) $\rightarrow$ **2** (Gesamtausbeute 33%). Die Acetyltriorganylsilane **1** und **2** sowie die Vorstufen **5**–**10** wurden erstmalig dargestellt. Die Silane **1** und **2** können als Substrate für enantioselective mikrobielle Reduktionen eingesetzt werden ($\text{R}_3\text{SiC}(\text{O})\text{Me} \rightarrow \text{R}_3\text{SiCH}(\text{OH})\text{Me}$).

Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Darstellung optisch aktiver Silane mittels stereoselektiver Biotransformationen (vgl. z.B. Ref. 1–3 (Übersichtsarbeiten) und



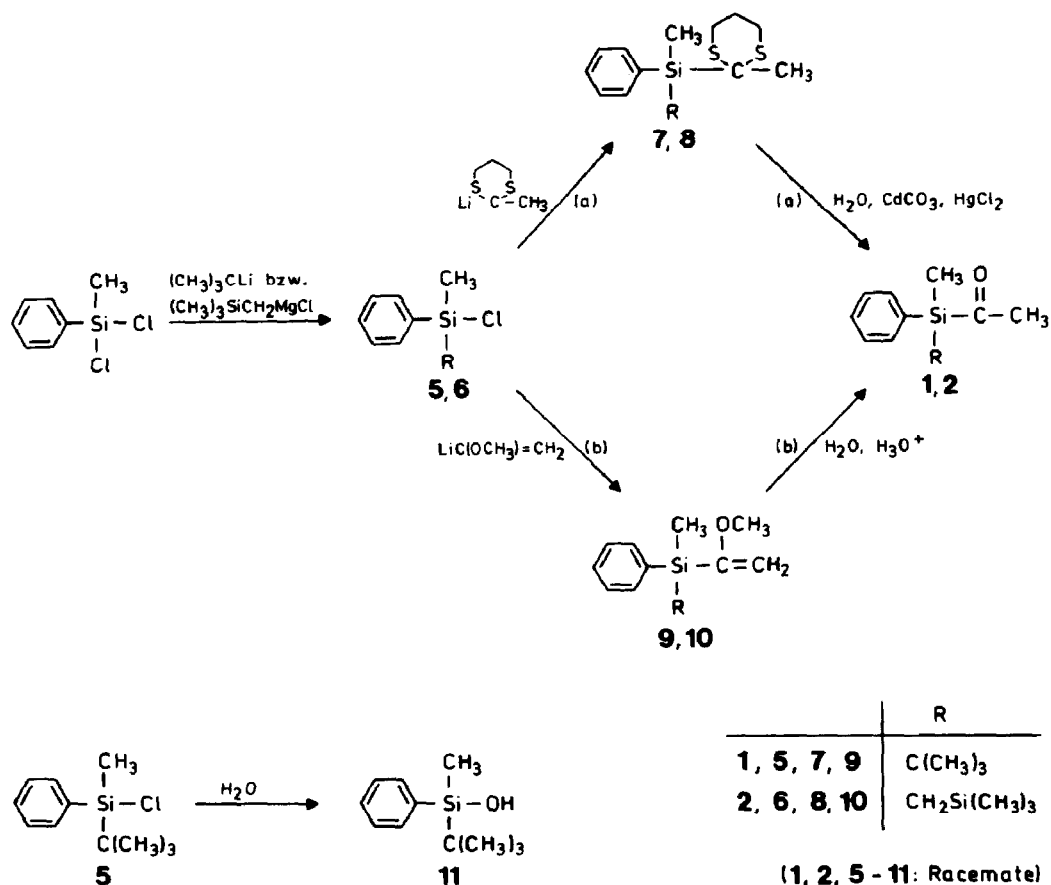
Schema 1

Ref. 4–7 (Originalarbeiten)) haben wir die racemischen Acetyltriorganylsilane **1** und **2** als Substrate für stereoselektive mikrobielle Transformationen synthetisiert. Diese Acetylsilane lassen sich an ihren Carbonyl-Gruppen von der Hefe *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) enantioselektiv ((*R*)-selektiv) zu den entsprechenden optisch aktiven (1-Hydroxyethyl)silanen (Si*R*,*CR*)-**3**/(Si*S*,*CR*)-**3** (96% ee/96% ee) und (Si*R*,*CR*)-**4**/(Si*S*,*CR*)-**4** (94% ee/94% ee) reduzieren (Schema 1; vorläufige Mitteilungen über diese Biotransformationen: Ref. 1–3, 8, 9 (**1**) und Ref. 2, 3, 9 (**2**)). Wir berichten hier über die Synthese der racemischen Acetyltriorganylsilane **1** und **2**; Details der mit diesen Verbindungen durchgeführten mikrobiellen Transformationen sollen zu gegebener Zeit an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der racemischen Acetyltriorganylsilane **1** und **2** gelang – ausgehend von Dichlormethylphenylsilan – durch jeweils zwei verschiedene dreistufige Synthesen (Schema 2). Die beiden Synthesekonzepte (Methode a und Methode b) basieren auf zwei unterschiedlichen in der Literatur [10–12] beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Acetyltriorganylsilanen.

Im jeweils ersten Schritt wurden zunächst durch Umsetzung von Dichlormethylphenylsilan mit *t*-Butyllithium bzw. [(Trimethylsilyl)methyl]magnesium-



Schema 2

chlorid das entsprechende *t*-Butylsilan **5** und das [(Trimethylsilyl)methyl]silan **6** dargestellt. Durch deren Umsetzung mit (2-Methyl-1,3-dithiacyclohexan-2-yl)lithium erhielt man die (2-Methyl-1,3-dithiacyclohexan-2-yl)silane **7** und **8**, deren nachfolgende Hydrolyse in Gegenwart von Quecksilber(II)chlorid und Cadmiumcarbonat die entsprechenden Acetylsilane **1** bzw. **2** lieferte (Methode a). Die hierbei erzielten Gesamtausbeuten – bezogen auf eingesetztes Dichlormethylphenylsilan – betrugen 36 (**1**) bzw. 30% (**2**).

Die zweite Darstellungsmethode (Methode b) beinhaltete die Umsetzung der Chlorsilane **5** und **6** mit (1-Methoxyvinyl)lithium zu den entsprechenden (1-Methoxyvinyl)silanen **9** bzw. **10** und deren anschließende sauer katalysierte Hydrolyse zu den Acetylsilanen **1** und **2**. Diese wurden mit einer Gesamtausbeute – wiederum bezogen auf Dichlormethylphenylsilan – von 45 bzw. 33% erhalten. Das aus dem (1-Methoxyvinyl)silan **9** erhaltene Acetylsilan **1** wies zunächst geringe Mengen des entsprechenden Silanols **11** (Schema 2) auf, welches sich aber durch Säulenchromatographie an Kieselgel ($R_f(\mathbf{11}) < R_f(\mathbf{1})$) problemlos abtrennen ließ (vgl. hierzu den exp. Teil). Das als Nebenprodukt anfallende Silanol **11** wurde zwecks Vergleich auch durch Hydrolyse des Chlorsilans **5** gezielt hergestellt (Schema 2).

Das letztgenannte Verfahren (Methode b) zur Darstellung von **1** und **2** ist dem anfangs skizzierten Synthesekonzept (Methode a) nicht nur bezüglich der erzielten Gesamtausbeute, sondern auch aus anderen Gründen überlegen: Die Hydrolyse der (2-Methyl-1,3-dithiacyclohexan-2-yl)silane **7** und **8** erforderte erhebliche Mengen an Quecksilber(II)chlorid und Cadmiumcarbonat (vgl. hierzu den exp. Teil), und die Aufarbeitung der entsprechenden Reaktionsgemische war langwierig und problematisch, wobei sich die vollständige Entfernung quecksilberhaltiger Verunreinigungen aus den Produkten besonders schwierig gestaltete. Derartige Schwermetall-Verunreinigungen sind unerwünscht, weil sie aufgrund ihrer biociden Eigenschaften unter Umständen den Ablauf mikrobieller Transformationen von **1** und **2** negativ beeinflussen können.

Die erstmalig dargestellten Acetylsilane **1** und **2**, die Zwischenstufen **5–10** sowie das Silanol **11** wurden in ihrer Struktur durch Elementaranalysen sowie durch NMR-spektroskopische (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und massenspektrometrische Untersuchungen sichergestellt. IR-spektroskopische Untersuchungen von **1** und **2** ergaben typische Werte für die Frequenzen der CO-Valenzschwingung der Si-C(O)-C-Einheiten (beide 1645 cm^{-1}), die sich deutlich von den entsprechenden Werten für analoge C-C(O)-C-Fragmente unterscheiden (vgl. hierzu Ref. 13). Diese Besonderheiten in den Eigenschaften von Acylsilanen spiegeln sich auch in den entsprechenden ^{13}C -NMR-Daten der CO-Gruppe von **1** und **2** wider (δ 244.6 bzw. 245.3).

Die Acetyltriorganylsilane **1** und **2** können ohne nennenswerte Zersetzungserscheinungen an Kieselgel chromatographiert sowie unter schonenden Bedingungen im Vakuum destilliert werden. Beide Verbindungen lassen sich für mehrere Wochen bei -20°C unter Lichtausschluß weitgehend unzersetzt lagern, längere Lagerzeiten können jedoch zu merklichen Zersetzungserscheinungen führen. Es empfiehlt sich deshalb, die Lagerung auf der Stufe der entsprechenden Vorstufen **7–10** vorzunehmen und dann aus diesen bei Bedarf **1** und **2** frisch herzustellen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden – wenn nicht anders angegeben – unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. Der Siedebereich des verwendeten Petrolethers betrug $45\text{--}70^\circ\text{C}$. Das verwendete Kieselgel 60 (Korngröße $0.063\text{--}0.200\text{ mm}$) wurde von der Fa. Merck (Best.-Nr. 7734) bezogen. Kugelrohrdestillationen: Kugelrohrverdampfer der Fa. Büchi (Typ GKR-50) mit Glasrohröfen. ^1H -NMR-Spektren (Lösungsmittel CDCl_3 , int. Standard CHCl_3 (δ 7.25; **2**, **5**, **6**, **9**) bzw. TMS (δ 0.00; übrige Verbindungen)): AM-300-Gerät (300.1 MHz) und WM-400-Gerät (400.13 MHz) der Fa. Bruker. ^{13}C -NMR-Spektren (Lösungsmittel und int. Standard CDCl_3 (δ 77.05)): AM-300-Gerät (75.47 MHz) und WM-400-Gerät (100.61 MHz) der Fa. Bruker. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Zuordnungen enthalten. ^{29}Si -NMR-Spektren (Lösungsmittel CDCl_3 , int. Standard TMS (δ 0.00)): AC-200-Gerät (39.76 MHz) der Fa. Bruker. IR-Spektren: AccuLab-9-Gerät der Fa. Beckman. Massenspektren (70 eV): CH-7-Gerät der Fa. Varian MAT sowie 8430-Gerät und 4515-Gerät der Fa. Finnigan MAT.

Acetyl(t-butyl)methylphenylsilan (1)

Methode a

Eine Lösung von 10.87 g (35 mmol) **7** in 40 ml Aceton wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 15 min zu 38.0 g (140 mmol) HgCl₂, 12.1 g (70 mmol) CdCO₃ und 6.3 ml Wasser in 240 ml Aceton/Benzol (1.4/1, v/v) getropft. Es wurde 1 h unter Rückfluß gerührt, auf ca. 10 °C abgekühlt, filtriert und der Filtrationsrückstand mit Diethylether gründlich gewaschen. Das Filtrat wurde zweimal mit je 250 ml Wasser und zweimal mit je 150 ml einer bei 20 °C gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (70–71 °C/0.2 Torr) gereinigt. Ausb. 5.8 g (75%) einer leicht viskosen, farblosen Flüssigkeit. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.55 (s, 3H; SiCH₃), 0.97 (s, 9H; C(CH₃)₃), 2.29 (s, 3H; C(O)CH₃), 7.3–7.4 und 7.5–7.6 (m, 5H; SiC₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ –8.0 (SiCH₃), 17.5 (C(CH₃)₃), 26.6 (C(CH₃)₃), 38.1 (C(O)CH₃), 127.9 (C_m, SiC₆H₅), 129.8 (C_p, SiC₆H₅), 132.6 (C_i, SiC₆H₅), 135.0 (C_o, SiC₆H₅), 244.6 (SiC(O)CH₃). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ –13.8. IR (CCl₄): 1645 cm^{–1} (C=O). MS: *m/z* 220 (20%, *M*⁺), 135 (100%). Gef.: C, 71.0; H, 9.4. C₁₃H₂₀OSi (220.4) ber.: C, 70.85; H, 9.15%.

Methode b

Zu 7 ml eines Gemisches aus Aceton und 1 *N* Salzsäure im Volumenverhältnis 4/1 wurden 2.11 g (9.0 mmol) **9** gegeben. Man rührte 70 min bei 20 °C und versetzte dann mit 10 ml Diethylether und 10 ml Wasser. Nach Extraktion und Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit Wasser, trocknete über Na₂SO₄ und befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Das so erhaltene Silan **1** war zu ca. 8 Mol% (¹H-NMR) durch das Silanol **11** verunreinigt; letzteres wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit dem Eluens Diethylether/*n*-Hexan (1/1.8, v/v) abgetrennt (*R_f*(**11**) < *R_f*(**1**)). Das so gereinigte Silan **1** wurde anschließend durch Kugelrohrdestillation (70 °C/0.01 Torr) von noch anhaftendem Kieselgel befreit. Ausb. 1.63 g (82%). Die spektroskopischen und analytischen Daten des Produktes stimmten mit den unter Methode a angegebenen Werten überein.

Acetylmethylphenyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (2)

Methode a

Eine Lösung von 3.41 g (10 mmol) **8** in 10 ml Aceton wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 15 min zu 13.6 g (50 mmol) HgCl₂, 3.45 g (20 mmol) CdCO₃ und 6.3 ml Wasser in 80 ml Aceton/Benzol (1/4, v/v) getropft. Man rührte 1.5 h unter Rückfluß, kühlte auf ca. 10 °C ab, filtrierte und wusch den Filtrationsrückstand gründlich mit kaltem Diethylether. Das Filtrat wurde zweimal mit je 70 ml Wasser und zweimal mit je 50 ml einer bei 20 °C gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung gewaschen. Man trocknete die organische Phase über Na₂SO₄, entfernte unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und reinigte den Rückstand durch Kugelrohrdestillation (70–80 °C/0.01 Torr). Ausb. 2.40 g (96%) einer schwach gelblichen Flüssigkeit. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.04 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 0.24 (s,

$\delta_A = \delta_B$, 2H; SiCH₂Si), 0.54 (s, 3H; SiCH₃), 2.19 (s, 3H; C(O)CH₃), 7.3–7.5 (m, 5H; SiC₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ -4.5 (SiCH₃), -1.1 (SiCH₂Si), 1.2 (Si(CH₃)₃), 35.4 (C(O)CH₃), 128.0 (C_m, SiC₆H₅), 129.7 (C_p, SiC₆H₅), 133.9 (C_o, SiC₆H₅), 135.1 (C_i, SiC₆H₅), 245.3 (SiC(O)CH₃). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 1.0 (Si(CH₃)₃), -16.2 (SiC(O)CH₃). IR (Film): 1645 cm⁻¹ (C=O). MS: m/z 250 (3%, M⁺), 207 (100%, M⁺ - C(O)CH₃). Gef.: C, 62.5; H, 9.0; Si, 22.6. C₁₃H₂₂OSi₂ (250.5) ber.: C, 62.34; H, 8.85; Si, 22.42%.

Methode b

Zu 20 ml eines Gemisches aus Aceton und 1 N Salzsäure im Volumenverhältnis 4/1 wurden 10.34 g (39 mmol) **10** gegeben. Man ließ 1.5 h bei 20 °C rühren und versetzte anschließend mit 16 ml Diethylether und 16 ml Wasser. Nach Extraktion und Abtrennen der organischen Phase extrahierte man die wässrige Phase zweimal mit Diethylether, wusch die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit Wasser, trocknete über MgSO₄, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum über eine Mikro-Vigreuxkolonne. Ausb. 7.8 g (80%), Sdp. 80 °C/0.01 Torr. Die spektroskopischen und analytischen Daten des Produktes stimmten mit den unter Methode a angegebenen Werten überein.

t-Butylchlormethylphenylsilan (**5**)

Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 47.8 g (0.25 mol) Dichlormethylphenylsilan in 200 ml Diethylether wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 1.5 h 127.5 ml (0.255 mol) einer 2 M *t*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man weitere 2 h bei -30 °C, ließ die Lösung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmen und erhitze noch 1 h unter Rückfluß. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand mit 1 l Petrolether versetzt. Man filtrierte erneut, befreite das klare Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 33.7 g (63%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 45–47 °C/0.1 Torr. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.68 (s, 3H; SiCH₃), 1.00 (s, 9H; C(CH₃)₃), 7.4–7.5 und 7.6–7.7 (m, 5H; SiC₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ -3.0 (SiCH₃), 19.8 (C(CH₃)₃), 25.6 (C(CH₃)₃), 127.8 (C_m, SiC₆H₅), 130.1 (C_p, SiC₆H₅), 133.9 (C_i, SiC₆H₅), 134.3 (C_o, SiC₆H₅). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 24.9. MS: m/z 212 (9%, M⁺), 155 (100%, M⁺ - C(CH₃)₃). Gef.: C, 62.6; H, 8.0. C₁₁H₁₇ClSi (212.8) ber.: C, 62.09; H, 8.05%.

Chlormethylphenyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (**6**)

Zu 6.1 g (0.25 mol) Magnesium (Späne) gab man bei 20 °C 40 ml Diethylether und 4 ml von insgesamt 30.7 g (0.25 mol) (Chlormethyl)trimethylsilan sowie ein Körnchen Iod. Nach dem Anspringen der Reaktion wurde der Rest des (Chlormethyl)trimethylsilans, gelöst in 185 ml Diethylether, unter Rühren so zugetropft, daß die Lösung gelinde siedete. Nach beendeter Zugabe ließ man 1 h unter Rückfluß rühren und tropfte dann das so erhaltene Grignardreagenz bei 20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 47.8 g (0.25 mol) Dichlormethylphenylsilan in 175 ml THF. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h unter Rückfluß gerührt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 250 ml Petrolether versetzt. Man filtrierte erneut, befreite das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte

den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 31.0 g (51%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 127 °C/15 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.07 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.42 und 0.47 (AB-System, J_{AB} 13.9 Hz, 2H; SiCH_2Si), 0.73 (s, 3H; SiCH_3), 7.3–7.7 (m, 5H; SiC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.3 (SiCH_3), 6.5 (SiCH_2Si), 128.0 (C_m , SiC_6H_5), 130.1 (C_p , SiC_6H_5), 133.1 (C_o , SiC_6H_5), 137.5 (C_i , SiC_6H_5). MS: m/z 227 (100%, $M^+ - \text{CH}_3$). Gef.: C, 53.8; H, 8.0; Cl, 14.2; Si, 23.2. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ClSi}_2$ (242.9) ber.: C, 54.39; H, 7.88; Cl, 14.60; Si, 23.12%.

t-Butylmethyl(2-methyl-1,3-dithiacyclohexan-2-yl)phenylsilan (7)

Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von 19.47 g (0.145 mol) 2-Methyl-1,3-dithiacyclohexan in 150 ml THF wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 1 h 91 ml einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung (0.146 mol BuLi) in Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 60 min bei –30 °C, ließ langsam auf 0 °C erwärmen und tropfte bei dieser Temperatur innerhalb von 70 min eine Lösung von 30.86 g (0.145 mol) **5** in 160 ml THF zu dem Reaktionsgemisch. Danach rührte man 3 h bei 0 °C und ließ dann innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 500 ml Petrolether aufgenommen, die Lösung mit 250 ml 2%iger Salzsäure extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 34.2 g (76%) eines $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reinen, gelblichen Öls, Sdp. 138–139 °C/0.1 Torr. Für analytische Zwecke wurde eine Probe des Destillats einer zusätzlichen Säulenchromatographie an Kieselgel 60 unterzogen (Eluens: Diethylether/n-Hexan (1/4, v/v)). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.53 (s, 3H; SiCH_3), 1.14 (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.98 (s, 3H; SCCH_3), 1.9–2.1, 2.35–2.5 und 3.1–3.25 (m, 6H; $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 7.3–7.4 und 7.7–7.8 (m, 5H; SiC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ –8.8 (SiCH_3), 20.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.3, 23.7 und 25.6 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 25.9 (SCCH_3), 29.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.6 (SCS), 127.4 (C_m , SiC_6H_5), 129.4 (C_p , SiC_6H_5), 133.8 (C_i , SiC_6H_5), 135.8 (C_o , SiC_6H_5). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.4. MS: m/z 310 (19%, M^+), 135 (100%). Gef.: C, 61.6; H, 8.4. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{Si}$ (310.6) ber.: C, 61.88; H, 8.44%.

Methyl(2-methyl-1,3-dithiacyclohexan-2-yl)phenyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (8)

Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von 5.37 g (40 mmol) 2-Methyl-1,3-dithiacyclohexan in 50 ml THF wurden unter kräftigem Rühren langsam 27 ml einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung (43 mmol BuLi) in Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe ließ man 2 h bei –30 °C rühren, überführte das Reaktionsgemisch in einen auf –20 °C gekühlten Tropftrichter und tropfte dieses dann unter Rühren langsam zu einer auf –20 °C (Temperatur zu Beginn des Zutropfens) gekühlten Lösung von 10.00 g (41.2 mmol) **6** in 50 ml THF. Während der Zugabe ließ man von –20 °C auf 0 °C erwärmen. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h bei 0 °C und weitere 2 h bei 20 °C gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 500 ml Petrolether versetzt. Dann extrahierte man vorsichtig mit 2%iger Salzsäure, trennte die wässrige Lösung ab, wusch die organische Phase mit Wasser neutral, trocknete diese über Na_2SO_4 , entfernte das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destillierte den Rückstand im Kugelrohrverdampfer (120–140 °C/0.01 Torr). Das Destillat wurde anschließend einer fraktionierenden Vakuumdestillation über eine kurze Vigreux-Kolonne unterworfen. Ausb. 8.75 g (62%)

einer farblosen viskosen Flüssigkeit, Sdp. $139^{\circ}\text{C}/0.05\text{ Torr}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.08 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.35 und 0.51 (AB-System, J_{AB} 14.0 Hz , 2H; SiCH_2Si), 0.59 (s, 3H; SiCH_3), 1.81 (s, 3H; CCH_3), 1.8 – 2.1 , 2.4 – 2.5 und 3.0 – 3.1 (m, 6H; $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 7.3 – 7.7 (m, 5H; SiC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -5.7 (SiCH_3), -0.3 (SiCH_2Si), 1.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.3 , 23.5 und 25.5 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 24.3 (CCH_3), 35.5 (SCS), 127.4 (C_m , SiC_6H_5), 129.6 (C_p , SiC_6H_5), 134.5 (C_i , SiC_6H_5), 135.1 (C_o , SiC_6H_5). MS: m/z 340 (26%, M^+), 207 (100%, $M^+ - \text{H}_3\text{CCSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). Gef.: C, 55.9; H, 8.1; Si, 16.4. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{Si}_2$ (340.7) ber.: C, 56.41; H, 8.28; Si, 16.49%.

t-Butyl(1-methoxyvinyl)methylphenylsilan (9)

Zu einer Lösung von 26.3 ml (0.35 mol ; $d(0^{\circ}\text{C})$ 0.77 g/cm^3) Methylvinylether in 120 ml THF wurden bei -78°C unter Rühren innerhalb von 90 min 176 ml einer 1.6 M *t*-Butyllithium-Lösung (0.282 mol BuLi) in Pentan getropft, wobei sich ein zitronengelber Niederschlag bildete. Nach beendeter Zugabe ließ man innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmen (Entfärbung, Auflösung des Niederschlages), kühlte das Reaktionsgemisch auf -50°C ab und tropfte hierzu innerhalb von 60 min unter Rühren 46.8 g (0.22 mol) **5**. Nach beendeter Zugabe ließ man innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, extrahierte das Reaktionsgemisch zweimal mit je 100 ml einer bei 20°C gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung, trennte die organische Phase ab, extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit je 25 ml *n*-Pentan, trocknete die vereinigten organischen Extrakte über K_2CO_3 , befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 44.8 g (87%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 60 – $62^{\circ}\text{C}/0.05\text{ Torr}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.43 (s, 3H; SiCH_3), 1.01 (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.62 (s, 3H; OCH_3), 4.47 und 4.82 (beide d, J 2.3 Hz , 2H; $\text{SiC}=\text{CH}_2$), 7.3 – 7.4 und 7.7 – 7.8 (m, 5H; SiC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -7.4 (SiCH_3), 17.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.0 (OCH_3), 96.7 ($\text{SiC}=\text{CH}_2$), 127.5 (C_m , SiC_6H_5), 129.1 (C_p , SiC_6H_5), 135.2 (C_o , SiC_6H_5), 135.6 (C_i , SiC_6H_5), 168.4 ($\text{SiC}=\text{CH}_2$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ -6.4 . MS: m/z 234 (4%, M^+), 151 (100%). Gef.: C, 71.3; H, 9.7. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (234.4) ber.: C, 71.73; H, 9.46%.

(1-Methoxyvinyl)methylphenyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (10)

Zu einer Lösung von 6.2 ml (82 mmol ; $d(0^{\circ}\text{C})$ 0.77 g/cm^3) Methylvinylether in 42 ml THF wurden bei -78°C unter Rühren innerhalb von 30 min 52 ml einer 1.6 M *t*-Butyllithium-Lösung (83 mmol BuLi) in Pentan getropft, wobei sich ein zitronengelber Niederschlag bildete. Nach beendeter Zugabe ließ man innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmen (Entfärbung, Auflösung des Niederschlages), kühlte das Reaktionsgemisch auf -50°C ab und tropfte hierzu innerhalb von 30 min unter Rühren 12.15 g (50 mmol) **6**. Nach beendeter Zugabe ließ man langsam auf 20°C erwärmen, extrahierte das Reaktionsgemisch zweimal mit einer bei 20°C gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung, trennte die organische Phase ab, extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit je 25 ml *n*-Pentan, trocknete die vereinigten organischen Extrakte über K_2CO_3 , befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 10.8 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. $83^{\circ}\text{C}/0.1\text{ Torr}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.01 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.13 und 0.25 (AB-System, J_{AB} 13.8 Hz , 2H; SiCH_2Si), 0.46 (s, 3H; SiCH_3), 3.55 (s, 3H; OCH_3), 4.40 und 4.72 (beide d, J 2.0 Hz , 2H; $\text{SiC}=\text{CH}_2$), 7.4 – 7.7 (m, 5H; SiC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ

– 2.9 (SiCH₃), 0.3 (SiCH₂Si), 1.2 (Si(CH₃)₃), 54.2 (OCH₃), 95.1 (SiC=CH₂), 127.7 (C_m, SiC₆H₅), 129.0 (C_p, SiC₆H₅), 134.0 (C_o, SiC₆H₅), 138.2 (C_i, SiC₆H₅), 169.5 (SiC=CH₂). MS: *m/z* 249 (100%, *M*⁺ – CH₃). Gef.: C, 63.6; H, 9.4; Si, 20.7. C₁₄H₂₄OSi₂ (264.5) ber.: C, 63.57; H, 9.14; Si, 21.24%.

t-Butylmethylphenylsilanol (II)

Zu einer Lösung von 600 mg (2.82 mmol) **5** in 20 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 2 ml Wasser getropft. Man rührte 3 h bei Raumtemperatur, trennte die organische Phase ab, extrahierte diese zweimal mit je 2 ml einer gesättigten wässrigen NaHCO₃-Lösung und trocknete die organische Phase über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Kugelrohrverdampfer destilliert (78° C/0.1 Torr). Ausb. 510 mg (93%) einer farblosen, leichtviskosen Flüssigkeit. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.39 (s, 3H; SiCH₃), 0.95 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 7.3–7.4 und 7.5–7.6 (m, 5H; SiC₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ –4.7 (SiCH₃), 18.3 (C(CH₃)₃), 25.9 (C(CH₃)₃), 127.6 (C_m, SiC₆H₅), 129.4 (C_p, SiC₆H₅), 134.1 (C_o, SiC₆H₅), 137.0 (C_i, SiC₆H₅). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 8.5. IR (CCl₄): 3440 (OH, assoziiert), 3665 cm^{–1} (OH, nicht assoziiert). MS: *m/z* 194 (4%, *M*⁺), 137 (100%, *M* – C(CH₃)₃). Gef.: C, 67.6; H, 9.3. C₁₁H₁₈OSi (194.3) ber.: C, 67.98; H, 9.33%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Bayer AG, Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld, gilt unser Dank für großzügige Chemikalienspenden. Der BASF, Ludwigshafen, sei für die Bereitstellung des Methylvinylethers gedankt.

Literatur

- 1 R. Tacke und B. Becker, *Main Group Met. Chem.*, 10 (1987) 169.
- 2 C. Syldatk, A. Stoffregen, A. Brans, K. Fritsche, H. Andree, F. Wagner, H. Hengelsberg, A. Tafel, F. Wuttke, H. Zilch und R. Tacke, in H.W. Blanch und A.M. Klibanov (Hrsg.), *Enzyme Engineering 9*, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 542, The New York Academy of Sciences, New York, 1988, S. 330–338.
- 3 R. Tacke und H. Linoh, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 2, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989, S. 1143–1206.
- 4 C. Syldatk, H. Andree, A. Stoffregen, F. Wagner, B. Stumpf, L. Ernst, H. Zilch und R. Tacke, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 27 (1987) 152.
- 5 C. Syldatk, A. Stoffregen, F. Wuttke und R. Tacke, *Biotechnol. Lett.*, 10 (1988) 731.
- 6 K. Fritsche, C. Syldatk, F. Wagner, H. Hengelsberg und R. Tacke, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 31 (1989) 107.
- 7 R. Tacke, H. Hengelsberg, H. Zilch und B. Stumpf, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 211.
- 8 R. Tacke, F. Wuttke, H. Zilch, H. Andree, C. Syldatk, F. Wagner, L. Ernst und D. Schomburg, *VIIth FECHM Conference on Organometallic Chemistry*, Riga 1985, Abstracts, S. 188.
- 9 R. Tacke, K. Fritsche, H. Hengelsberg, A. Tafel, F. Wuttke, H. Zilch, C. Syldatk, A. Brans und F. Wagner, *1st International Symposium on Separation of Chiral Molecules*, Paris 1988, Programme, S. 30–31.
- 10 D. Seebach, *Synthesis*, (1969) 17.
- 11 E.M. Dexheimer und L. Spialter, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 229.
- 12 J.A. Soderquist und G. Ji-Ho Hsu, *Organometallics*, 1 (1982) 830.
- 13 A.G. Brook, *Adv. Organomet. Chem.*, 7 (1968) 95.