

Preliminary communication

RINGÖFFNUNG UND METALLIERUNG VON 1,1-DIMETHYL-2-PHENYL-SILACYCLOPENTAN UNTER DEM EINFLUSS VON METHYLLITHIUM IN TETRAHYDROFURAN

ADALBERT MAERCKER* und REINHARD STÖTZEL

*Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse,
D-5900 Siegen 21, (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 4. April 1984)

Summary

In contrast to 1-phenylethyllithium, which reacts as a base, methyllithium attacks the silicon atom of 1,1-dimethyl-2-phenyl-silacyclopentane (7) as a nucleophile whereby ring-opening takes place presumably via an ate-complex intermediate. The primarily formed benzylolithium compound in THF immediately metallates the benzylic position of the still unchanged starting material 7, finally yielding an equimolar mixture of metallated 1,1-dimethyl-2-phenyl-silacyclopentane and 1-phenyl-4-trimethylsilyl-butane.

4-Trimethylsilyl-butyllithium (2) [1] ist in Diethylether bei Raumtemperatur relativ stabil. Erst im Laufe von Tagen erfolgt intramolekular ein nucleophiler Angriff am Silicium, wobei unter Abspaltung von Methyllithium (6) Cyclisierung zu 1,1-Dimethyl-silacyclopentan (5) eintritt (Schema 1). Daneben beobachtet man Umlagerung unter 1,6-Protonverschiebung zu 3, die beiden Reaktionsprodukte 5 und 3 werden etwa im Verhältnis 2/1 gebildet [1]. 1,4-Protonverschiebung zu 1 findet im Gegensatz zur Reaktionsweise des entsprechenden 4-Phenylbutyllithiums [2] nicht statt.

Die Zugabe von Tetrahydrofuran führt zu einer drastischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wobei die Cyclisierung interessanterweise sehr viel stärker beschleunigt wird als die 1,6-Protonverschiebung, die hier nur noch einen Anteil von 1.1% hatte [1]. Dies spricht für einen stärker polaren Übergangszustand beim intramolekularen nucleophilen Angriff am Silicium, möglicherweise unter Bildung der at-Komplex-Zwischenstufe 4 vor Abspaltung des Methyllithiums (6). Bei der Transmetallierung 2→3 kommt es dagegen im Übergangszustand zu keiner wesentlichen Ladungstrennung. Offenbar handelt es sich hier um einen Vierzentren-Prozess ohne Beteiligung freier

tenen Aromatensignale einer Benzylolithiumverbindung bei δ 5.09 (t, J 6.5 Hz; *p*-Ph), 5.52 (d, J 7.5 Hz; *o*-Ph) und 6.30 ppm (dd, J 6.5, 7.5 Hz; *m*-Ph). Dabei handelte es sich aber nicht um die erwartete offenkettige Verbindung 9, die als Vergleichspräparat vorlag, sondern um das metallierte Ausgangsmaterial 11. Als Metallierungsmittel fungierte jedoch nicht das Methyllithium (6), wie die völlige Abwesenheit von Methan unter den Reaktionsprodukten bewies, sondern die primär entstehende Benzylolithiumverbindung 9, so dass neben 11 äquimolare Mengen an 1-Phenyl-4-trimethylsilyl-butan (12) gebildet wurden (vgl. Tab. 1). Nach 50 Min bei +2°C liess man noch 65 Min bei Raumtemperatur stehen und arbeitete dann durch Zugabe von Chlordimethylphenylsilan auf. Man erhielt neben Ausgangsmaterial 7 lediglich ein Gemisch aus 61.2% 12 und 38.8% des Silylierungsproduktes 10. Das Primärprodukt 9 konnte nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden, d.h. es handelt sich bei der Metallierung von 7 durch 9 um eine schnelle Folgereaktion.

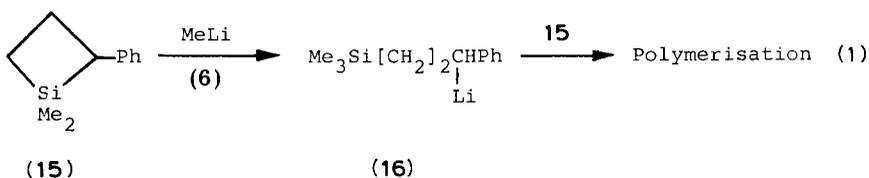
TABELLE 1

ZEITLICHER VERLAUF DER REAKTION VON 1,1-DIMETHYL-2-PHENYL-SILACYCLOPENTAN (7) MIT METHYLLITHIUM (6) IN THF- d_8 NACH SCHEMA 2

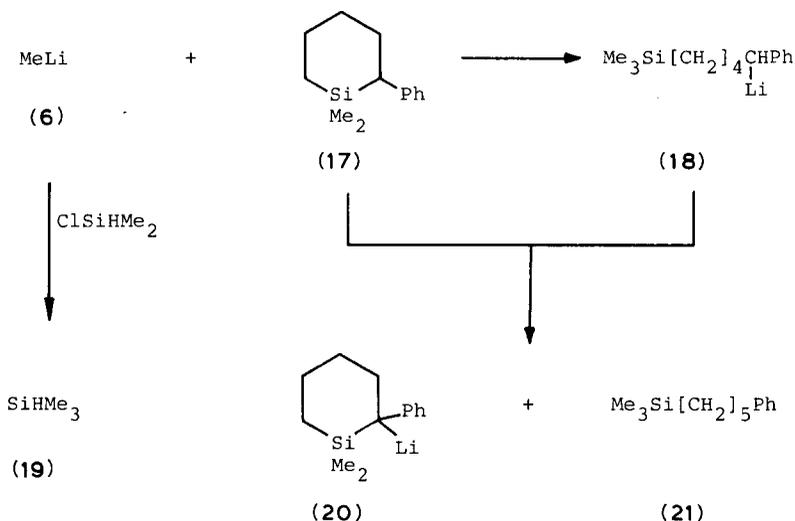
Reaktionszeit (min)	Temperatur (°C)	Konzentrationen (Mol%)			
		6	7	11	12
5	2	25	75	—	—
15	2	14	58	14	14
35	2	9	46	22	23
50	2	7	33	29	31
115	20	2	24	38	36

Dass Benzylolithiumverbindungen vom Typ 9 zu solchen Metallierungen in der Lage sind, konnte auf unabhängigem Weg gezeigt werden, indem man 1-Phenylethyllithium (14) durch Spaltung des entsprechenden Methylethers 13 darstellte und mit 7 in THF- d_8 zur Reaktion brachte. Schon nach 5 Min war die Umsetzung beendet, wobei interessanterweise hier keinerlei Ringöffnung zu beobachten war.

In prinzipiell gleicher Weise erfolgt die Reaktion von 7 mit Methyllithium (6) in Diethylether- d_{10} als Lösungsmittel, jedoch sehr viel langsamer. So lagen nach einem Monat bei 25°C nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erst 16% Benzylolithiumverbindung im Reaktionsgemisch vor.



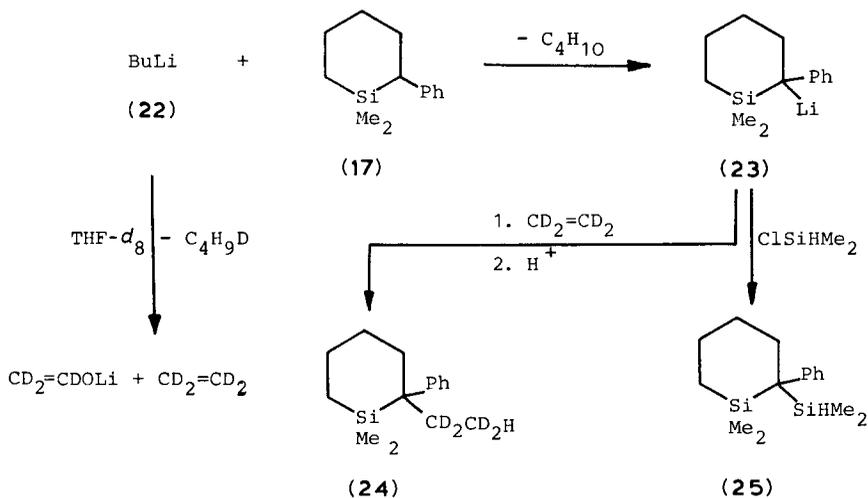
Ein völlig anderes Verhalten zeigt dagegen der entsprechende Vierring, das 1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclobutan (15). Hier erfolgt offenbar sowohl in



SCHEMA 3

Diethylether als auch in THF rasche Polymerisation, so dass mit Chlordimethylsilan schliesslich nur noch überschüssiges Methyllithium (6) nachgewiesen werden konnte (Gl. 1). Dasselbe Ergebnis erhält man schon bei -30°C mit Butyllithium in Diethylether. Dass Silacyclobutane sehr leicht polymerisieren, wobei auch lithiumorganische Verbindungen als Initiatoren dienen können, ist bekannt [4].

Ähnlich wie der Fünfring 7, jedoch wesentlich langsamer, reagiert aber wiederum das 1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclohexan (17) mit Methyllithium (6) (Schema 3). Zwar konnte in Diethylether- d_{10} selbst nach 14 Tagen bei Raumtemperatur noch keinerlei Reaktion festgestellt werden. Ein zweiter Ansatz in THF- d_8 lieferte jedoch nach 40 Tagen bei 20°C nach der Aufarbeitung mit Chlordimethylsilan 55.4% 1-Phenyl-5-trimethylsilyl-pentan (21) neben 44.6% Trimethylsilan (19) aus dem überschüssigen Methyllithium (6).



SCHEMA 4

Ob die Protonierung der primär entstandenen Benzylolithiumverbindung 18 wie beim Fünfring durch Reaktion mit der Ausgangsverbindung 17 erfolgte, ist ungewiss, da — vermutlich infolge eingedrungener Feuchtigkeit — nach dieser langen Reaktionszeit weder 18 noch 20 nachgewiesen werden konnte. Sicher ist jedoch, dass auch hier der Angriff des Methylolithiums (6) vor Öffnung des Ringes nucleophil am Silicium des Silacyclohexanes 17 stattfindet, wobei wiederum primär ein Siliconat-Komplex gebildet werden dürfte.

Umso erstaunlicher ist der Befund, dass beim Übergang von Methylolithium (6) zu Butyllithium (22) 17 protophil angegriffen wird, d.h. 22 reagiert hier als Base (Schema 4). Im Verlaufe von 6 h bei Raumtemperatur entstanden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die typischen Aromatensignale der Benzylolithiumverbindung 23 bei δ 5.30 (t, J 7.1 Hz; *p*-Ph), 6.02 (d, J 9.4 Hz; *o*-Ph) und 6.34 ppm (dd, J 7.1, 9.4 Hz; *m*-Ph), und nach 2 Tagen erhielt man bei der Aufarbeitung mit Chlordimethylsilan das Silylierungsprodukt 25 in 87% Ausbeute. Das bei der Spaltung von THF- d_8 mit Butyllithium (22) entstehende Perdeuterioethylen schiebt sich bekanntlich [5] bereitwillig in benzyliche C—Li-Bindungen ein, so dass neben 25 noch 13% des ethylierten Produktes 24 nachgewiesen werden konnten.

Experimentelles [6]

1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclopentan (7) wurde in Anlehnung an die Methode zur Darstellung von 1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclobutan (15) [7] synthetisiert. Dazu setzte man 64.5 g (0.5 Mol) Dichlordimethylsilan mit einer Grignardlösung um, die aus 54.0 g (0.25 Mol) 4-Phenyl-butylbromid [2] und 6.1 g (0.25 Mol) Magnesium in 250 ml Diethylether hergestellt worden war. Man erhielt 31.7 g (56%) 1-Phenyl-4-(chlordimethylsilyl)-butan als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 145–146°C/14 Torr (Lit. 8 Sdp. 148°C/19 Torr). Reinheit: 95% ($^1\text{H-NMR}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.41 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (m, SiCH_2), 1.54 (m, $\text{C}[\text{CH}_2]_2\text{C}$), 2.53 (t, J 7.7 Hz, PhCH_2), 7.06 (m, C_6H_5). Die Gesamtmenge (0.14 Mol) wurde in 100 ml absol. CCl_4 gelöst und mit 24.9 g (0.14 Mol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 0.2 g Dibenzoylperoxid erhitzt. Nach etwa 3 h, nachdem kein NBS mehr vorhanden war, liess man abkühlen, saugte das Succinimid ab und zog das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhielt 43 g (0.14 Mol) rohes 1-Brom-1-phenyl-4-(chlordimethylsilyl)-butan, das ohne weitere Reinigung mit 12 g (0.5 Mol) Magnesium in 200 ml Diethylether in die entsprechende Grignardverbindung überführt wurde. Nach Zugabe von 100 ml THF wurde noch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Man erhielt 0.9 g (3%) 7 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 46–47°C/0.01 Torr. Reinheit: 98.7% (GC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) –0.24 und 0.20 (2s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.75 (m, SiCH_2), 1.90 (m, $\text{PhCH}[\text{CH}_2]_2$), 7.15 (m, C_6H_5).

1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclohexan (17) wurde entsprechend dargestellt, indem man zunächst eine Grignardlösung, hergestellt aus 31.8 g (0.14 Mol) 5-Phenyl-pentylbromid [2] und 3.9 g (0.16 Mol) Magnesium in 100 ml Diethylether, mit 36.1 g (0.28 Mol) Dichlordimethylsilan umsetzte. Man erhielt 22.2 g (66%) 1-Phenyl-5-(chlordimethylsilyl)-pentan als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 158–159°C/15 Torr. Reinheit: 97% ($^1\text{H-NMR}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.39 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (m, SiCH_2), 1.80

(m, C[CH₂]₃C), 2.55 (t, *J* 7.5 Hz, PhCH₂), 7.04 (m, C₆H₅). Die Gesamtmenge (0.09 Mol) wurde, wie bei der Darstellung von 7 beschrieben, mit 16.0 g (0.09 Mol) NBS bromiert und mit 4 g (0.16 Mol) Magnesium in 200 ml THF umgesetzt. Man erhielt 2.1 g (11%) 17 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 59–60°C/0.05 Torr. Reinheit: 99.3% (GC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) –0.18 und –0.10 (2s, Si(CH₃)₂), 0.80 (m, SiCH₂), 1.3–2.0 (m, PhCH[CH₂]₃), 7.15 (m, C₆H₅).

Reaktionsansätze [9]

Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclopentan (7) mit Methyl-lithium (6) in THF-d₈. 0.22 ml (0.2 mMol) einer etherischen 0.9 M Methyl-lithiumlösung (6) wurden in einer Mikroapparatur durch Evakuieren vom Lösungsmittel befreit, mit 0.7 ml THF-d₈ aufgenommen und bei –70°C mit 0.04 g (0.2 mMol) 7 versetzt. Zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion bei 2°C (Tab 1) wurden die Intensitäten typischer ¹H-NMR-Signale der Verbindungen 6, 7, 11 und 12 mit der Gesamtheit der aromatischen Protonen ins Verhältnis gesetzt und zwar für 6 das Singulett bei δ –2.1, für 7 die beiden Singulets bei δ 0.2 und –0.2, für 11 die Aromatensignale zwischen δ 5.0 und 6.5 und für 12 das Triplett der benzyllischen Protonen bei δ 2.6 ppm.

Umsetzung von 7 mit 6 in Et₂O-d₁₀. Wie oben, jedoch in 0.7 ml Et₂O-d₁₀ bei 25°C.

Umsetzung von 7 mit 1-Phenylethyllithium (14) in THF-d₈. 0.07 g (0.5 mMol) 1-Phenylethylmethylether (13) [10] wurden bei –30°C in 1 ml THF-d₈ mit 0.02 g (2.9 mMol) Lithium gespalten. Die Ausbeute an 14 betrug nach dem ¹H-NMR-Spektrum 57%. Dann versetzte man mit 0.08 g (0.4 mMol) 7 und verfolgte die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch. Im Gegensatz zu 7 zeigt das metallierte Produkt 11 wegen der raschen Inversion des Benzyl-Anions nur ein einziges Singulett für die beiden Methylgruppen, und zwar bei δ –0.05 ppm.

Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclobutan (15) mit Methyl-lithium (6) in Et₂O-d₁₀. Wie bei der Umsetzung von 7 wurden 1.8 ml (1.6 mMol) einer etherischen 0.9 M Methyl-lithiumlösung (6) vom Lösungsmittel befreit und mit 0.5 ml Et₂O-d₁₀ aufgenommen. Dann tropfte man innerhalb von 30 Minuten bei 0°C 0.19 g (1.1 mMol) 15 [7] zu. Im ¹H-NMR-Spektrum waren etwa 7% einer benzyllischen Verbindung zu erkennen, die aber nach einem Tag wieder verschwunden waren. Auch die Zugabe von THF-d₈ erwies sich als wirkungslos. Das Auftreten breiter Signale zwischen δ 0 und 2 ppm deutet darauf hin, dass Polymerisation eingetreten ist. Nach dem Aufarbeiten mit Chlordimethylphenylsilan konnten ausser Trimethylphenylsilan keine flüchtigen Reaktionsprodukte gefunden werden.

Umsetzung von 15 mit n-Butyllithium (22) in Et₂O-d₁₀. Ein entsprechender Ansatz wie oben mit 1.6 mMol 22, 0.18 g (1.0 mMol) 15 in 0.5 ml Et₂O-d₁₀ bei –30°C ergab die gleichen Ergebnisse. Die Aufarbeitung mit Chlordimethylphenylsilan ergab nur n-Butyldimethylphenylsilan.

Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2-phenyl-silacyclohexan (17) mit Methyl-lithium (6) in Et₂O-d₁₀. Wie bei der Umsetzung von 7 wurden 0.7 ml (0.9 mMol) einer etherischen 0.9 M Methyl-lithiumlösung (6) vom Lösungsmittel befreit

und mit 0.10 g (0.5 mMol) **17** und 0.5 ml Et₂O-*d*₁₀ versetzt. Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum als auch die Aufarbeitung mit Chlordimethylsilan nach 14 Tagen bei Raumtemperatur zeigten, dass keinerlei Reaktion stattgefunden hatte.

Umsetzung von 17 mit 6 in THF-d₈. Wie oben, jedoch mit 1.2 mMol **6** und 0.08 g (0.4 mMol) **17** in 0.5 ml THF-*d*₈.

Umsetzung von 17 mit n-Butyllithium (22) in THF-d₈. Analog obiger Vorschrift wurden 0.6 mMol **22** mit 0.12 g (0.6 mMol) **17** in 0.5 ml THF-*d*₈ umgesetzt.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 A. Maercker, M. Eckers und M. Passlack, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 193.
- 2 A. Maercker und M. Passlack, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 540.
- 3 Vgl. M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- 4 N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 1153.
- 5 Vgl. A. Maercker und R. Stötzel, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 1.
- 6 Allgemeine Vorbemerkungen sowie quantitative gaschromatographische Analytik siehe Lit. 5.
- 7 P.B. Valkovich, T.I. Ito und W.P. Weber, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3543.
- 8 H. Sakurai und A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7507.
- 9 Allgemeine Vorschrift sowie Aufarbeitung durch Silylierung siehe Lit. 5.
- 10 S.I. Miller, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 247.