Herstellung von Trimethylsilylestern durch Protodesilylierung von Aryltrimethylsilanen¹

Dieter HÄBICH, Franz EFFENBERGER*

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Trimethylsilylester starker Säuren erlangen als wichtige Silylierungsmittel zunehmende Bedeutung². Ihre Herstellung gelingt durch direkte Umsetzung der Säuren^{3,4} oder ihrer Silber-^{5,6} bzw. Alkalisalze^{7,8} mit Trimethylchlorosilan sowie durch Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit den entsprechenden Säureanhydriden⁹ oder -halogeniden³. Trimethylsilylcyanid, das bei der Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen die für viele Synthesen wichtigen Trimethylsilylcyanhydrine ergibt¹⁰, kann auf analoge Weise – wenn auch häufig mit schlechteren Ausbeuten – erhalten werden^{11,12}. Bei Nucleosid-Synthesen wurde eine Reihe von Trimethylsilylestern aus den Salzen der Säuren mit Trimethylchlorosilan *in situ* hergestellt und eingesetzt¹³.

Nachteile der bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Trimethylsilylestern beruhen auf der Schwierigkeit, den bei der Herstellung mittels Säuren gebildeten Chlorwasserstoff vollständig zu entfernen – wozu längeres Erhitzen notwendig ist – und auf Löslichkeitsproblemen bei der Gewinnung aus den Salzen, die häufig zu schlechten Ausbeuten führen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur elektrophilen Aromatensubstitution haben wir jetzt gefunden, daß sich durch Umsetzung der Aryltrimethylsilane **1** mit den Säuren **2** unter milden Bedingungen die Trimethylsilylester **3** in hoher Reinheit herstellen lassen (Tabelle 1). Aryltrimethylsilane sind einfach und in guten Ausbeuten in einem „Eintopfverfahren“ aus Arylhalogeniden zugänglich¹⁴.

Der als Protodesilylierung bezeichnete Austausch von Silylsubstituenten am Aromaten durch Wasserstoff wurde vor allem von Eaborn et al.^{15a} untersucht, wobei die Kinetik der Reaktionen im Vordergrund stand. Es wurde nahezu ausschließlich in wäßrigem oder alkoholischem Medium gearbeitet, was zur Bildung von Siloxanen bez. Alkoxysilanen führte^{15b}. Nur in zwei Fällen wurde die Protodesilylierung von Aromaten in der oben angegebenen Weise genutzt. Fritz und Kummer¹⁶ erhielten Trimethylsilylhalogenide aus Phenyltrimethylsilan mit wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren und Birkofer und Franz¹⁷ konnten Trimethylsilylnitrat auf ähnliche Weise herstellen.

Da es sich bei den Protodesilylierungs-Reaktionen um elektrophile Aromatensubstitutionen handelt, ist die Säurestärke von HX und die Art der Substituenten im Aromaten für den Reaktionsverlauf entscheidend. Während sich die starken Säuren **2a–g** mit **1a** schon bei 0° in wenigen Minuten vollständig zu den entsprechenden Silylestern **3** umsetzen, muß für die Bildung von **3h** das wesentlich reaktivere **1c**

Tabelle 1. Hergestellte Trimethylsilylester 3

Edukte	Pro- dukte	Ausbeute [%]	Kp/torr	Lit. Kp/torr	n_D^{20}	Lit. n_D^{20}	Summenformel ^a
1a+2a	3a	92	140°/760	140°/760 ⁶	1.3630	—	—
1a+2b	3b	89	61°/13	—	1.3439	—	C ₇ H ₉ F ₉ O ₃ SSi (372.3)
1a+2c ^b	3c	77	42°/0.001	—	1.3402	—	C ₁₁ H ₉ F ₁₇ O ₃ SSi (572.3)
1b+2d	3d	94	90°/760	90.2°/760 ⁵	1.3394	1.338 ⁵	—
1b+2e	3e	94	97–98°/760	—	1.3282	—	C ₆ H ₉ F ₅ O ₂ Si (236.2)
1a+2f	3f	87	111–113°/760	—	1.3240	—	C ₇ H ₉ F ₇ O ₂ Si (286.2)
1a+2g	3g	91	118°/760	118°/760 ⁹	1.3495	—	—
1c+2h	3h	89	115–117°/760	117°/760 ¹²	1.3896	1.3930 ¹²	—

^a Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten überein (C, $\pm 0.29\%$; H, $\pm 0.29\%$; S, $\pm 0.13\%$).

^b Gelöst in minimaler Menge Diethylether.

Tabelle 2. Spektrale Daten von 3b und 3c

Pro- dukt	I.R. (fl. Kap.) $\nu_{\text{SO}_2, \text{as}}$ [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]	¹⁹ F-N.M.R. (CDCl ₃ /ext. CF ₃ COOH) δ [ppm]
3b	1392	0.52 (s)	–4.36 (t); –35.72 (m); –44.64 (s); –49.27 (m)
3c	1395	0.53 (s)	–4.41 (t); –35.24 (s); –43.37 (s); –44.75 (s); –45.76 (s); –49.32 (s)

mehrere Tage mit Blausäure auf 50° erwärmt werden. Durch Variation der Substituenten in **1** kann neben der Anpassung an die Säurestärke von HX in manchen Fällen auch die destillative Trennung der Ester **3** von den Aromaten **4** erleichtert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Herstellungsmethode der zum Teil äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Silylester **3** beruht auf der gleichzeitigen Bildung von Aromaten **4**, die als Lösungsmittel für unmittelbare Weiterreaktionen der entstandenen Silylester **3** dienen können.

Die Protodesilylierung von **1a** mit Fluorosulfonsäure liefert nicht das erwartete Trimethylsilylfluorosulfonat, sondern ergibt schon bei –10° ausschließlich Trimethylfluorosilan und Benzolsulfonsäure. Die im Vergleich zur starken Si–F-Bindung (595 kJ/mol, 142 kcal/mol)^{18a} geringe S–F-Bindungsstärke (285 kJ/mol, 68 kcal/mol)^{18b} macht diesen Zerfall verständlich. Auch Trimethylsilyltetrafluoroborat konnten wir auf die oben beschriebene Weise nicht herstellen, da es schon unter den Bildungsbedingungen in Trimethylfluorosilan und Bortrifluorid zerfällt.

Trimethylsilylester (3); allgemeine Herstellungsvorschrift:

Zu dem Aryltrimethylsilan **1** (0.05–0.1 mol) läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0° innerhalb 15 min die äquimolare Menge frisch destillierter Säure **2** zutropfen, rührt anschließend noch 10 min bei Raumtemperatur und fraktioniert.

Trimethylsilylnonafluorobutansulfonat (3b):

Aus **1a** (7.52 g, 0.05 mol) und **2b** (15.01 g, 0.05 mol) wie vorstehend beschrieben; Ausbeute: 16.55 g (88 %). Physikalische Daten und Summenformel s. Tabelle 1 und 2.

Trimethylsilylcyaniid (3h):

Zu wasserfreiem Cyanwasserstoff (**2h**; 5.0 g, 0.18 mol) in einem 50 ml Zweihalskolben mit Intensivkühler läßt man unter Eiskühlung rasch **1c** (7.73 g, 0.04 mol) zutropfen, rührt anschließend 4 d bei 50° und fraktioniert unter Normaldruck; Ausbeute: 3.5 g (89 %); Kp: 115–117°; Lit.¹², Kp: 117°; n_D^{20} : 1.3896; Lit.¹², n_D^{18} : 1.3931; und Dimethylanilin (**4c**); Ausbeute: 4.3 g (88 %); Kp: 192°; n_D^{20} : 1.5579.

Umsetzung von Phenyltrimethylsilan (1a) mit Fluorosulfonsäure:

Zu **1a** (12.02 g, 0.08 mol) läßt man bei –20° innerhalb 1 h frisch destillierte Fluorosulfonsäure (8.0 g, 0.08 mol) zutropfen, rührt noch 2 h bei 0° und läßt durch allmähliches Erwärmen auf 30–60° Trimethylfluorosilan in eine Kühlfalle umkondensieren; Ausbeute: 6.9 g (94 %), Kp: ~17°; Lit.¹⁹, Kp: 15–17°. Die Hälfte der zurückbleibenden hochviskosen Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt und das ausfallende Diphenylsulfon aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 0.5 g (5.7 %)²⁰; F: 126°, Lit.²¹ F: 128–129°. Die andere Hälfte wird mit Benzol aufgenommen, auf ~5° abgekühlt und die ausfallende Benzolsulfonsäure aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 5.3 g (82 %)²⁰; F: 60–61°; Lit.²², F: 65–66°.

Eingang: 12. Mai 1978

- Zur elektrophilen Aromatensubstitution. 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: K. Huthmacher, F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 693.
- G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259.
H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 636.
- U. Biermann, O. Glemser, *Chem. Ber.* **102**, 3342 (1969).
- H. C. Marsmann, H. G. Horn, *Z. Naturforsch.* [b] **27**, 1448 (1972).
- H. H. Anderson, H. Fischer, *J. Org. Chem.* **19**, 1296 (1954).
- M. Schmeisser, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **103**, 868 (1970).
- A. P. Kreshkov, V. A. Drozdov, I. Y. Orlova, *J. Gen. Chem. USSR* **36**, 544 (1966).
- M. G. Voronkov, V. K. Roman, E. A. Maletina, *Khim. Elementorg. Soedin* **1976**, 49; *C. A.* **85**, 177538 (1976).
- H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **100**, 2147 (1967).
H. W. Roesky, H. H. Giese, *Z. Naturforsch.* [b] **25**, 773 (1970).
- E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 60.
- D. A. Evans, G. L. Carroll, L. K. Truesdale, *J. Org. Chem.* **39**, 914 (1974).
- B. Uznanski, W. J. Stec, *Synthesis* **1978**, 154.
- H. Vorbrüggen, B. Bennua, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1339.
- D. Häbich, *Dissertation*, Stuttgart, 1977.
- (a) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **100**, 43 (1975), dort weitere Literaturhinweise.
(b) C. Eaborn, R. W. Bott, in *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, A. G. MacDiarmid, Ed., Vol. 1, Part 1, S. 408ff., M. Dekker Inc., New York 1968–1972.
- G. Fritz, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308**, 105 (1961).
- L. Birkofer, M. Franz, *Chem. Ber.* **105**, 470 (1972).
- (a) F. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Elhert, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2824 (1965).
(b) T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London **1958**, S. 252.
- R. Müller, D. Mross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 78 (1963).
- Berechnet auf Fluorosulfonsäure.
- V. J. Mikeska, N. T. Farinacci, M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1869 (1936).
- F. Krafft, W. Wilke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 3207 (1900).