

Chem. Ber. 118, 4637–4640 (1985)

Eine neue *in situ*-Darstellung von (Trimethylsilyl)-trifluormethansulfonat durch thermisch induzierte Umlagerung

Reinhold Tacke*, Matthias Link und Harald Zilch

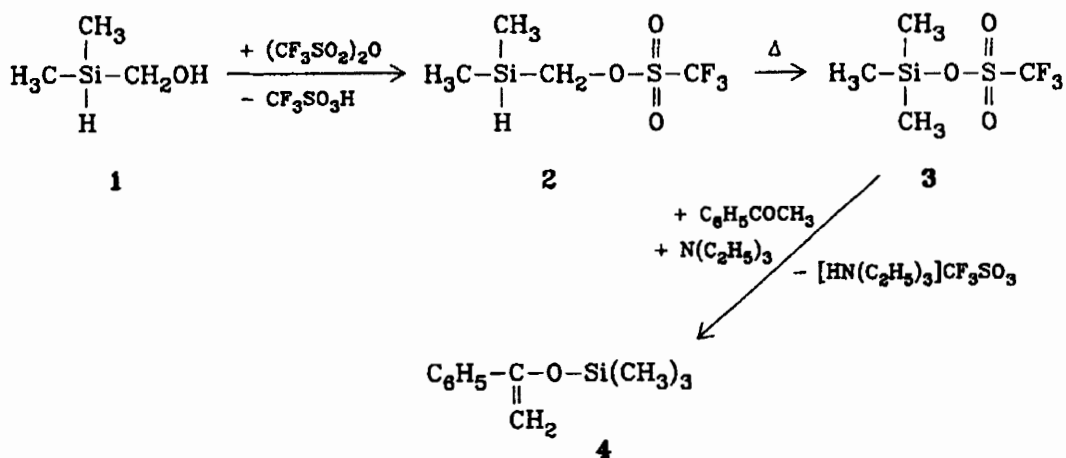
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 19. März 1985

A New *in situ* Preparation of Trimethylsilyl Trifluoromethanesulfonate by Thermally Induced Rearrangement

A new *in situ* preparation of trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate (**3**) is described: **3** is generated by a thermally induced rearrangement of (dimethylsilyl)methyl trifluoromethanesulfonate (**2**), which can be prepared by reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ (**1**) with $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$. Starting with $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ (**5**), the derivative (methylphenylsilyl)-methyl trifluoromethanesulfonate (**6**) can be obtained by a similar method. Its thermally induced rearrangement leads to dimethylphenylsilyl trifluoromethanesulfonate (**7**). The rearrangements **2**→**3** and **6**→**7** were found to be first-order reactions with half-lives at 80°C of 0.75 and 1.7 h, respectively.

(Trimethylsilyl)-trifluormethansulfonat (Trimethylsilyl-triflat, **3**) ist ein wichtiges kommerzielles Silylierungsreagenz für die Organische Synthese¹⁾. Mehrere kürzlich erschienene Arbeiten^{2–7)}, die eine *in situ*-Darstellung dieses Reagenzes beinhalten, veranlassen uns, hier ein neues Verfahren vorzustellen, das sich von den bisher bekannten Methoden grundsätzlich unterscheidet: Uns gelang die Herstellung von **3** durch thermisch induzierte Umlagerung von [(Dimethylsilyl)methyl]-trifluormethansulfonat (**2**), das durch Umsetzung von (Hydroxymethyl)dimethylsilan⁸⁾ (**1**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in *n*-Pentan zugänglich ist.



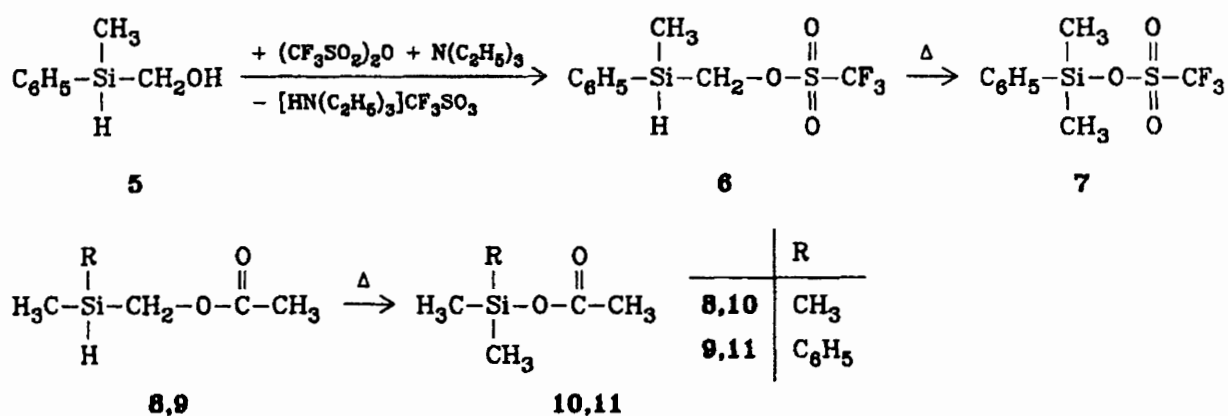
Im Gegensatz zu dem Trifluormethansulfonat **3** ist das Silan **2** eine an der Luft problemlos zu handhabende Substanz, deren Si–H-Bindung sich im basischen wäßrigen Milieu leicht

hydrolysieren läßt, während diese Funktion unter neutralen und insbesondere unter sauren Bedingungen gegen Wasser bemerkenswert stabil ist. Die reine Substanz ist bei -20°C im geschlossenen Kolben viele Monate lagerbeständig, unterliegt jedoch bei Raumtemperatur einer sehr langsamen (Halbwertszeit mehrere Wochen), beim Erwärmen einer raschen Umlagerung in **3**. Kinetischen Messungen ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch) zufolge gehorcht diese Reaktion einer Kinetik 1. Ordnung; bei 80°C wurde eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ von etwa 45 min gefunden (Geschwindigkeitskonstante $k \approx 2.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Dies bedeutet, daß durch 9stündiges Erhitzen auf 80°C eine praktisch quantitative Umwandlung von **2** in **3** möglich ist.

Diese neue *in situ*-Darstellung von **3** ist von den bisher bekannten²⁻⁷⁾ die einzige, die ohne Bildung weiterer Produkte verläuft. Sie bietet – strengen Feuchtigkeitsausschluß bei der Umlagerung vorausgesetzt – den Vorteil, leicht ausführbar zu sein. Ein Nachteil ist allerdings, daß das „Prosilylierungsreagenz“ **2** bisher nur über eine dreistufige Synthese – ausgehend von käuflichem Chlor(chlormethyl)dimethylsilan – zugänglich ist (vgl. hierzu Lit.⁸⁾ und den experimentellen Teil).

Am Beispiel der Synthese des Silylenolethers **4** haben wir die *in situ*-Darstellung von **3** als präparative Methode geprüft: 9stündiges Erhitzen von **2** auf 80°C , gefolgt von der Umsetzung des resultierenden Umlagerungsproduktes **3** mit jeweils äquimolaren Mengen (bezogen auf **2**) Acetophenon und Triethylamin in Dichlormethan, führte mit 82proz. Ausbeute zu **4**⁹⁾.

Analog zum Silan **2** lagert sich auch das Phenylsilan **6** in das entsprechende, bisher nicht beschriebene Silyl-trifluormethansulfonat **7** um (Kinetik 1. Ordnung, $t_{1/2} \approx 1.7 \text{ h}$ bei 80°C ; $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Das Silan **6** ist durch Umsetzung von (Hydroxymethyl)methylphenylsilan⁸⁾ (**5**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugänglich. Die hierbei entstehende Trifluormethansulfonsäure führt zu einer raschen Spaltung der Si–C-Bindung der Si–C₆H₅-Einheit, weshalb es sich empfiehlt, die Umsetzung – abweichend von der Darstellung von **2** – in Gegenwart von Triethylamin in Tetrachlormethan vorzunehmen: Unter diesen Bedingungen ölt die Trifluormethansulfonsäure als Triethylammoniumsalz aus und wird dadurch der Reaktionslösung entzogen, wodurch das Ausmaß der unerwünschten Si–C-Spaltung stark unterdrückt wird.



Das der Umlagerung von **2** und **6** zugrunde liegende Reaktionsprinzip haben wir kürzlich am Beispiel der entsprechenden [(Diorganylsilyl)methyl]-acetate **8** und **9** (Umwandlung in **10** bzw. **11**) und einiger hiervon abzuleitender Derivate untersucht¹⁰⁾; auch [(Diorganylsilyl)methyl]ester der Kohlensäure¹¹⁾ und Phosphorsäure¹²⁾ unterliegen einer analogen Umlagerung. Beim Vergleich der Verbindungen **2**, **6**, **8** und **9** fällt auf, daß die Trifluormethansulfonate **2** und **6** sich unter wesentlich mildereren Bedingungen umlagern als die entspre-

chenden Acetate **8** bzw. **9**: Selbst bei einer um 55°C höheren Temperatur wurden für **8** und **9** deutlich größere Halbwertszeiten als für **2** und **6** gefunden (vgl. hierzu Lit.¹⁰). Für eine Interpretation dieses Befundes unter mechanistischen Gesichtspunkten ist es jedoch noch zu früh.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Der *Bayer-AG*, Wuppertal-Elberfeld und Leverkusen, danken wir für die großzügige Bereitstellung von Chemikalien. Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Ernst, GBF, Braunschweig-Stöckheim, gilt unser Dank für die Durchführung einiger NMR-Analysen.

Experimenteller Teil

Brechungsindices: Abbé-Refraktometer (Fa. Zeiss). — ¹H-NMR-Spektren (400.1 MHz): WM-400-Gerät (Fa. Bruker). — ¹³C-NMR-Spektren (20.1 MHz): CFT-20-Gerät (Fa. Varian). — IR-Spektren: AccuLab-9-Gerät (Fa. Beckman). — Massenspektren (70 eV): CH-7-Gerät (Fa. Varian). — Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. — Bei den kinetischen Messungen wurde mit einem Bad-Thermostaten D3-19 (Fa. Haake) eine Temperaturkonstanz von ±0.02°C sichergestellt. Die Kinetik wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (R-24B-Gerät, 60 MHz, Fa. Hitachi-Perkin-Elmer).

(Hydroxymethyl)dimethylsilan (**1**) und (Hydroxymethyl)methylphenylsilan (**5**) wurden gemäß Lit.⁸ hergestellt.

[(Dimethylsilyl)methyl]-trifluormethansulfonat (**2**): Zu einer Lösung von 5.15 g (57.1 mmol) **1** in 50 ml *n*-Pentan ließ man bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 3 min eine Lösung von 17 g (60 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 50 ml *n*-Pentan fließen und versetzte 1 min später mit 50 ml Wasser. Die sich bildenden Phasen wurden sofort danach getrennt und die organische Lösung wurde zügig dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen des organischen Extraktes über MgSO₄ verdampfte man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destillierte den Rückstand in Portionen von 3–4 g im Kugelrohrverdampfer (20–30°C/1 Torr). Ausb. 10.0 g (79%) einer farblosen Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.375$. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.10 (d, *J* = 3.7 Hz; 6H, SiCH₃), 3.94 (tsept, *J*(t) = 2.4 Hz, *J*(sept) = 3.7 Hz; 1H, SiH), 4.13 (d, *J* = 2.4 Hz; 2H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -7.1 (q; SiCH₃), 69.5 (t; SiCH₂O), 118.9 (q, *J*_{CF} = 320 Hz; SCF₃). — IR (Film): 2150 cm⁻¹ (Si-H). — MS: *m/z* = 221 (3%, M⁺ - H), 59 (100%, M⁺ - CH₂OS(O)₂CF₃).

C₄H₉F₃O₃SSi (222.3) Ber. C 21.62 H 4.08 F 25.64 S 14.42

Gef. C 21.9 H 4.2 F 25.8 S 14.3

(Trimethylsilyl)-trifluormethansulfonat (**3**): 2.00 g (8.99 mmol) **2** wurden unter Rühren 9 h auf 80°C erhitzt. Die sich anschließende Kugelrohrdestillation (40–55°C/15 Torr; Lit.⁵: Sdp. 40°C/11 Torr) ergab 1.9 g (95%) einer farblosen Flüssigkeit, deren Eigenschaften mit denen einer authentischen Probe von **3** übereinstimmten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50 (s; 9H, SiCH₃; in Übereinstimmung mit Angaben in Lit.^{3,5}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.1 (q; SiCH₃), 137.7 (q, *J*_{CF} = 324 Hz; SCF₃).

[(Methylphenylsilyl)methyl]-trifluormethansulfonat (**6**): Zu einer Lösung von 4.25 g (27.9 mmol) **5** und 3.1 g (31 mmol) Triethylamin in 30 ml Tetrachlormethan wurde unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 4 min eine Lösung von 8.5 g (30 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 30 ml Tetrachlormethan getropft. Man rührte noch 4 min bei 0°C

weiter, trennte die ölige Salz-Phase von der CCl_4 -Lösung ab, wusch letztere zweimal mit je 30 ml Wasser und trocknete über $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Das Tetrachlormethan wurde unter vermindertem Druck verdampft und der verbleibende Rückstand in Portionen von 3–4 g einer raschen (!) Kugelrohrdestillation ($60\text{--}80^\circ\text{C}/0.01$ Torr) unterworfen, wodurch 6.35 g (80%) einer farblosen, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reinen Flüssigkeit erhalten wurden: $n_D^{20} = 1.462$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.37$ (d, $J = 3.8$ Hz; 3H, SiCH_3), 4.24 (δ_B) und 4.28 (δ_A) (AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si}(\text{H}_X)\text{CH}_A\text{H}_B\text{O}$, $J_{AB} = -13.3$ Hz, $J_{AX} = 2.0$ Hz, $J_{BX} = 3.3$ Hz; 2H, SiCH_2O), 4.43 (Zentrum eines m; 1H, SiH), 7.2–7.4 (m; 5H, SiC_6H_5). — IR (Film): 2150 cm^{-1} (Si–H). — MS: $m/z = 283$ (37%, $\text{M}^+ - \text{H}$), 121 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$ (284.3) Ber. C 38.02 H 3.90 F 20.05 Gef. C 38.2 H 3.9 F 19.2

(Dimethylphenylsilyl)-trifluormethansulfonat (7): 2.00 g (7.03 mmol) **6** wurden unter Rühren 19 h auf 80°C erhitzt. Die sich anschließende Kugelrohrdestillation ($50\text{--}90^\circ\text{C}/0.03$ Torr) lieferte 1.9 g (95%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.61$ (s; 6H, SiCH_3), 7.3–7.5 (m; 5H, SiC_6H_5).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$ (284.3) Ber. C 38.02 H 3.90 F 20.05 S 11.28
Gef. C 38.3 H 3.9 F 20.1 S 11.2

Kinetische Untersuchungen: **2** und **6** wurden in Mengen von jeweils 60–80 mg unter Feuchtigkeitsausschluß in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Jeweils 10 Proben von jeder Verbindung wurden unterschiedlich lange auf 80°C erhitzt, wobei — je nach Substanzprobe — ein Minimalumsatz von 20 und ein Maximalumsatz von 80% realisiert wurde. Die Proben wurden auf Raumtemp. abgeschreckt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen; durch Integration der charakteristischen Signale der Edukte und Produkte wurde der Umsatz U [%] für jede Probe ermittelt und hieraus unter Einbeziehung der Reaktionszeit t entsprechend $t_{1/2} = t \cdot \lg 2 [2 - \lg(100 - U)]^{-1}$ die Halbwertszeit $t_{1/2}$ berechnet. Dies geschah für alle Einzelmessungen mit anschließender Bildung des arithmetischen Mittels; die Abweichung der so berechneten Mittelwerte (**2**: $t_{1/2} = 0.75$ h; **6**: $t_{1/2} = 1.7$ h) von den Einzelwerten betrug maximal 7%. Die Geschwindigkeitskonstanten k wurden aus den genannten $t_{1/2}$ -Werten berechnet (**2**: $k = 2.6 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$; **6**: $k = 1.1 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$).

¹⁾ H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1.

²⁾ D. Häbich und F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755.

³⁾ T. Morita, Y. Okamoto und H. Sakurai, *Synthesis* **1981**, 745.

⁴⁾ G. A. Olah, A. Husain, B. G. Balaram Gupta, G. F. Salem und S. C. Narang, *J. Org. Chem.* **46**, 5212 (1981).

⁵⁾ M. Demuth und G. Mikhail, *Synthesis* **1982**, 827.

⁶⁾ M. Ballester und A. L. Palomo, *Synthesis* **1983**, 571.

⁷⁾ H. Vorbrüggen und B. Bennua, *Chem. Ber.* **114**, 1279 (1981).

⁸⁾ R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, *Chem. Ber.* **115**, 3673 (1982).

⁹⁾ Die Silylierung des Acetophenons mit dem *in situ* erzeugten **3** erfolgte in Anlehnung an die in Lit.¹³⁾ zur Synthese von **4** beschriebenen Bedingungen (Lit.¹³⁾: Ausb. 82%).

¹⁰⁾ R. Tacke und H. Lange, *Chem. Ber.* **116**, 3685 (1983).

¹¹⁾ R. Tacke, M. Link, A. Bentlage-Felten und H. Zilch, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

¹²⁾ R. Tacke und H. Lange, unveröffentlichte Ergebnisse; H. Lange, Dissertation, Technische Univ. Braunschweig 1983.

¹³⁾ H. Emde, A. Götz, K. Hofmann und G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1643.