

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, VI¹⁾

Anionische 1,4-O→C-Silylgruppen-Umlagerung

Siegfried Hünig* und Manfred Öller²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. März 1980

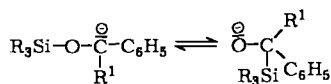
Die aus den substituierten Acroleinen **5a–f** mit Trimethylsilylcyanid erzeugten Addukte **6** werden bei -78°C zu den ambidenten Anionen **6_A** deprotoniert, die von Trimethylsilylchlorid in 3- oder (und) 1-Stellung zu **7** oder (und) **8** silyliert werden. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur erleiden **6a_A** und **6b_A** glatt 1,4-O→C-Silylgruppenumlagerung zu **13a_A** und **13b_A**, die als Silylierungsprodukte abgefangen werden. **6c–d_A** zersetzen sich beim Erwärmen undefiniert. Triethylsilyl- an Stelle von Trimethylsilylgruppen verlangsamen die Umlagerung stark. Die Konstitution und Konfiguration der verschiedenen Produkte wird ermittelt.

Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, VI¹⁾

Anionic 1,4-O→C-Silyl Group Rearrangement

The adducts **6** from substituted acroleins **5a–f** and trimethylsilyl cyanide form the anions **6_A** on deprotonation at -78°C , which are silylated by trimethylsilyl chloride to **7** or (and) **8** in positions 3 or (and) 1. On warming up to room temperature, **6a_A** and **6b_A** undergo smoothly 1,4-O→C-silyl group rearrangements to form **13a_A** and **13b_A** which can be trapped by silylation. **6c–d_A** decompose on warming up. Triethylsilyl instead of trimethylsilyl groups decelerate the rearrangement appreciably. Structure and configuration of the different products are determined.

Unter den zahlreichen Silylgruppen-Umlagerungen³⁾ finden sich auch solche, die sich zwischen Si–C- und Si–O-Bindungen abspielen. Dabei sollte man erwarten, daß wegen $D_{\text{Si-O}} = 370\text{--}450\text{ kJ/mol}$ und $D_{\text{Si-C}} = 230\text{--}320\text{ kJ/mol}$ ⁴⁾ nur C→O-Wanderungen auftreten. Überraschenderweise beobachtet man aber bei den Carbanionen **1** und **2** eine Wittig-Umlagerung zu den Alkoholaten **3**⁵⁾ und **4**⁶⁾, die sogar zu einem mobilen Gleichgewicht führt, das im Falle von **1** weitgehend auf der Seite von **3** liegt⁵⁾. Diese Umlagerungen beweisen, daß der Energieaufwand für den O→C-Übergang der Trimethylsilylgruppe von $\approx 140\text{ kJ/mol}$ durch zusätzliche Faktoren, wie z. B. bessere Ladungsstabilisierung am Sauerstoff³⁾ und günstigere Ionensolvatation, kompensiert wird.

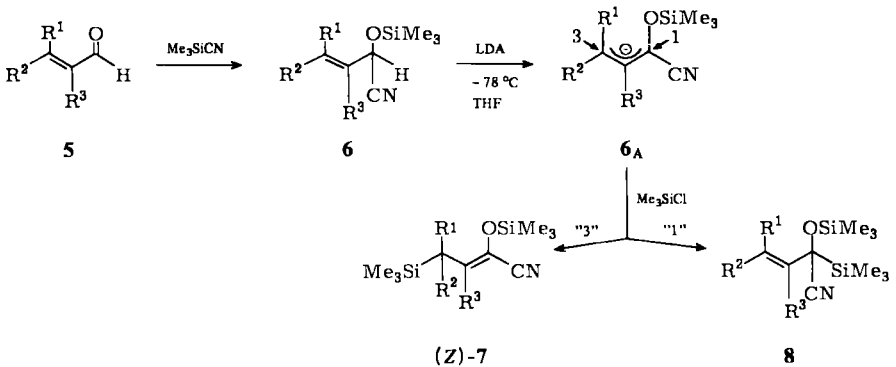


- | | | |
|----------|-------------------------------------|----------|
| 1 | $\text{R}^1 = \text{H}$ | 3 |
| 2 | $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ | 4 |

Wir berichten nun im folgenden über eine $O \rightarrow C$ -Silylgruppenumlagerung, die sich ebenfalls in einem Carbanion vollzieht, aber dem Typ einer 1,4- $O \rightarrow C$ -Wanderung angehört. Die Umlagerung und insbesondere ihre für präparative Zwecke wichtige Unterdrückung wurde bereits im Rahmen der nucleophilen Acylierung mittels umgepolter α, β -ungesättigter Aldehyde erwähnt¹⁾.

A. Silylierung ambidenter Carbanionen vom Typ 6_A

Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bilden die ambidenten Carbanionen 6_A , dargestellt durch Deprotonierung der Addukte **6** mittels LDA in THF bei -78°C , die aus den α, β -ungesättigten Aldehyden **5** und Trimethylsilylcyanoäthylcyanid leicht zugänglich sind¹⁾. Da sich die Beweisführung für die Umlagerung vorwiegend auf Silylierungsreaktionen stützt, sei zunächst diese Reaktion für die Anionen 6_A – f_A vorgestellt. Während, wie beschrieben¹⁾, Alkylhalogenide diese Anionen in 1-Stellung alkylieren, zeigt sich gegenüber Chlortrimethylsilan deren ambidenter Charakter.

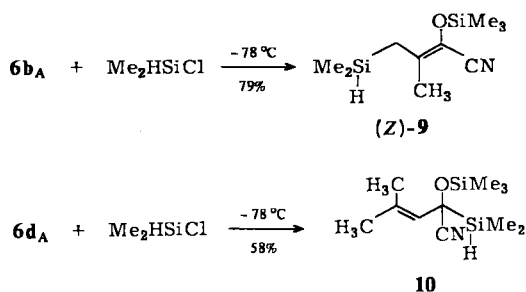


	R^1	R^2	R^3	Gesamt- ausb. %	(Z)-7 : 8	
a	H	H	H	89	> 95	< 5
b	H	H	CH_3	84	> 95	< 5
c	H	CH_3	H	64	58	42
d	CH_3	CH_3	H	91	< 5	> 95
e	H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	83	< 5	> 95
f	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	CH_3	80	< 5	> 95

Nur wenn die 3-Position mit einem länger-kettigen Rest ($6_{e_A}, 6_{f_A}$) oder mit zwei Methylgruppen besetzt ist (6_{d_A}), tritt die Trimethylsilylgruppe ausschließlich in 1-Stellung unter Bildung von **8** ein. Mit einer 3-ständigen Methylgruppe (**6c**) werden neben 42% **8** bereits 58% **7** gebildet. Bei den in 3-Stellung unsubstituierten Anionen 6_{a_A} und 6_{b_A} sind schließlich nur noch die 3-Substitutionsprodukte **7a** und **7b** zu beobachten.

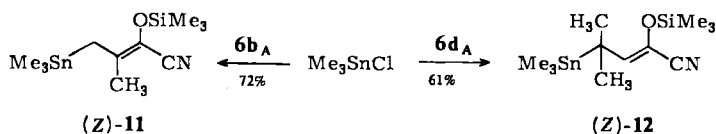
Dieser bemerkenswerte Substituenteneinfluss in 6_A bleibt auch gegenüber Chlortrimethylsilan erhalten. Aus 6_{b_A} entsteht nur **9** und aus 6_{d_A} nur **10**, deren Konstitutionszuordnung zusammen mit anderen Bis-silylderivaten in Abschnitt D besprochen

wird. Die Bildung von **9** und **10** beweist zugleich, daß jeweils die nicht umgelagerten Anionen silyliert wurden. **7a**, **b** und **9** liegen ausschließlich als *Z*-Isomere vor, im Gegensatz zu den entsprechenden Umlagerungsprodukten (s. u.). Damit muß auch dem Anion **6_A** die gezeigte Konfiguration zukommen, in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß in Allyl-Anionen der Donorsubstituent die *Z*-Stellung, der Acceptorsubstituent hingegen die *E*-Stellung einnimmt⁷⁾. Der Angriff des Silylrestes am unsubstituierten Ende der ambidenten Anionen **6_a**_A und **6_b**_A entspricht dem gleichen Befund bei einseitig substituierten Allyl-Anionen⁸⁾ sowie bei den Anionen α,β -ungesättigter Aldimine⁹⁾.



Der Wechsel in der Regioselektivität der Silylierung beim Übergang von **6_a**_A bis **6_d**_A steht in einer auffälligen Parallele zur sinkenden Umlagerungstendenz dieser Anionen, wie sich an den wachsenden Ausbeuten an Alkylierungsprodukt mit reaktionsträgen Alkylhalogeniden wie 1-Brom-2-phenylethan ablesen läßt¹⁾.

Beim Ersatz des Chlortrimethylsilans durch Chlortrimethylstannan bleiben Alkylgruppen in 3-Stellung von **6_A** ohne Einfluß: Reaktion findet nur in 3-Stellung statt, wie die Beispiele **11** und **12** zeigen, denen vermutlich ebenfalls die *Z*-Konfiguration zugeschrieben werden muß.

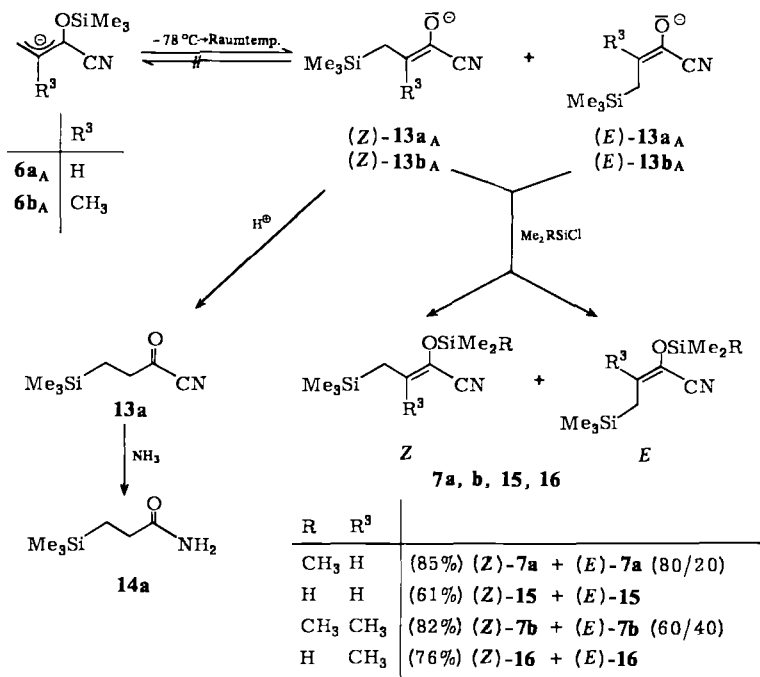


B. 1,4-*O* → *C*-Umlagerungen der Anionen **6_a**_A und **6_b**_A

Selbst wenn man das Anion **6_a**_A 12 h bei -40°C mit 1-Brom-2-phenylethan reagieren läßt, ist kein Alkylierungsprodukt zu fassen¹⁾. Statt dessen isoliert man bei der üblichen Aufarbeitung mit wäßrigem Ammoniumchlorid 3-(Trimethylsilyl)propionamid (**14a**). Danach ist zu vermuten, daß unter 1,4-*O* → *C*-Silylgruppen-Umlagerung zunächst das Anion **13_A** entstanden ist, das nach Protonierung zum Acylcyanid **13a** eine Ammonolyse zu **14a** erleidet.

Diese postulierte Umlagerung läßt sich voll bestätigen, wenn man die Lösungen der Anionen **6_a**_A und **6_b**_A nach Aufwärmen von -78°C auf Raumtemperatur silyliert. Aus beiden Anionen entstehen die schon beschriebenen Bissilylverbindungen **7a** und **7b**,

aber nunmehr als *Z/E*-Gemisch. Daß die Silylierung tatsächlich am Sauerstoffatom der umgelagerten Anionen 13_A stattgefunden hat, beweist die Silylierung mit Chlordimethylsilan, die zu 15 bzw. 16 führt. Auch diese Produkte liegen als *E/Z*-Gemische vor, deren Zusammensetzung sich jedoch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht zuverlässig ermitteln ließ.



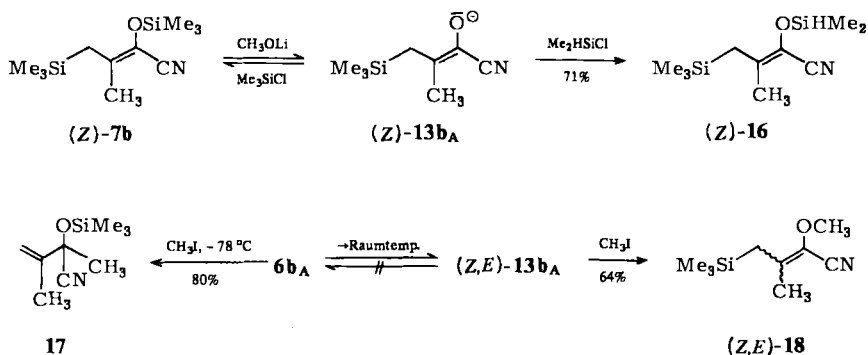
Es muß also angenommen werden, daß bereits die Anionen 13_A als *E/Z*-Gemische vorliegen. Das ist nur möglich, wenn die *E*-Isomeren durch intermolekulare Silylgruppenübertragung entstehen. Ob sich die *Z*-Isomeren von 13_A durch intramolekulare Silylgruppenwanderung bilden, muß offen bleiben.

Allerdings trifft dieser Schluß nur zu, wenn die Anionen 13_A selbst bei Raumtemperatur konfigurationsstabil sind. Das ist jedoch der Fall, wie die folgenden Versuche zeigen.

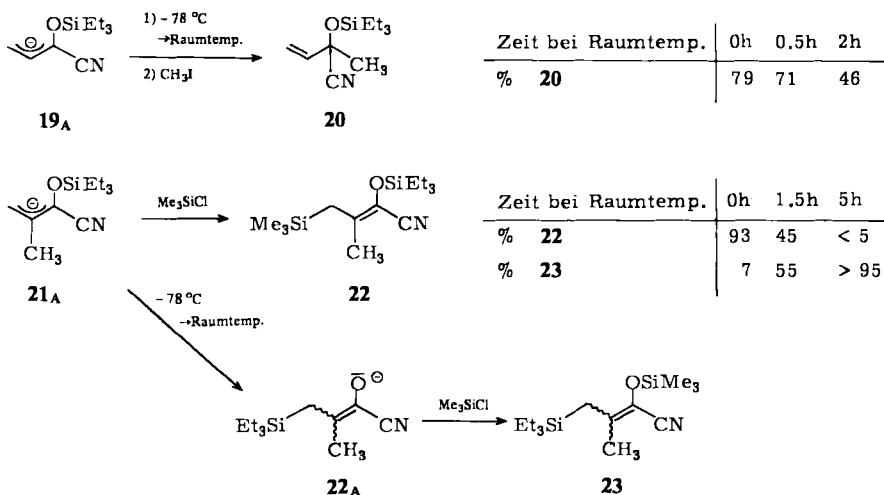
Da die Silyl etherbindung auch in 2-(Trimethylsilyloxy)acrylnitrilen durch Alkoholate gespalten wird¹⁰, wurde reines (Z) - $7b$ unter den bei der Umlagerung angewandten Bedingungen und dem gleichen Solvensgemisch mit Lithiummethanolat behandelt.

Auf Zusatz von Chlortrimethylsilan tritt eine exotherme Reaktion ein, die ausschließlich zu (Z) - $7b$ zurückführt. Daß zuvor wirklich das Anion (Z) - $13b_A$ vorgelegen hat, beweist die Reaktion mit Chlordimethylsilan zu (Z) - 16 . Diese Konfigurationsstabilität des Enolats $13b_A$ lehrt, daß die *Z/E*-Isomerisierung, die für die Bildung von *Z,E*-Gemischen bei der 1,4-*O*→*C*-Silylumlagerung verantwortlich ist, auf einer früheren Stufe – wahrscheinlich auf der des Anions 6_A – stattfinden muß. Im Gegensatz zur zi-

tierten 1,2-*O*-*C*-Umlagerung^{5,6} ist die vorliegende 1,4-*O*-*C*-Umlagerung nicht reversibel: Während das Anion **6b_A** mit Methyljodid 80% des 1-Alkylierungsproduktes **17** liefert¹⁾, wird nach der Umlagerung zu **13b_A** nur der isomere Enoether **18** isoliert, ohne daß sich **17** nachweisen ließ. Bei einem mobilen Gleichgewicht zwischen **6b_A** und **13b_A** hätte aber auch **17** entstehen müssen.



Die Umlagerungsgeschwindigkeit der Anionen **6a_A** und **6b_A** wird erheblich gebremst, wenn die Trimethylsilyl- durch die Triethylsilylgruppe ersetzt wird. Eine grobe Abschätzung erlaubt z. B. die Reaktion mit Methyljodid, bei der das Anion **19_A** als **20** abgefangen wird.

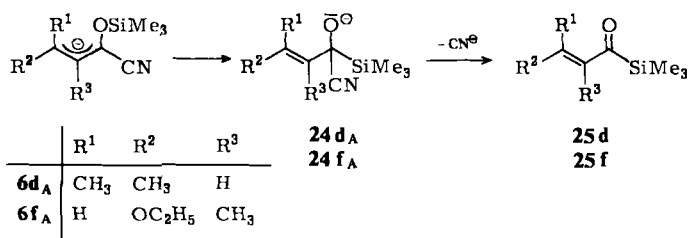


Die Stabilisierung von **19_A** und **20_A** durch die Triethylsilylgruppe ist so stark, daß diese Anionen ohne Umlagerung auch mit trägen Alkylierungsmitteln noch glatt reagieren¹⁾.

C. Verhalten der Anionen $6c_A$, $6d_A$ und $6f_A$

Wie weiter oben beschrieben, werden die Anionen $6d_A$ und $6f_A$ von Chlortrimethylsilan nicht in 3-Stellung alkyliert. Damit hängt es wohl zusammen, daß ihre Lösungen beim Erwärmen auf Raumtemperatur nicht die besprochene 1,4-*O*→*C*-Silylwanderung eingehen, sondern eine undefinierte Zersetzung erleiden (keine Produkte mit Chlortrimethylsilan).

Vermutlich kommt hier die mehrfach genannte 1,2-Verschiebung^{5,6)} zum Zuge, bei der das neue Anion 24_A sofort Cyanid abspalten sollte¹¹⁾.



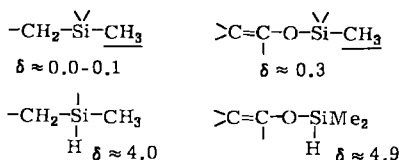
Dabei muß angenommen werden, daß das entstehende Silylketon 25 sich zu unbekannten (polymeren) Produkten zersetzt.

Eine nicht unerwartete Zwischenstellung nimmt das Anion $6c_A$ ein, das unter den üblichen Umlagerungsbedingungen und Reaktion mit Chlortrimethylsilan neben Polymeren noch 21% durch *O*-Silylierung erzeugtes $7c$ liefert, wobei das ¹H-NMR-Spektrum keinen Hinweis auf Stereoisomere enthält.

D. Konstitutionsermittlung der Silylierungsprodukte

1. Stellungsisomerie der Silylgruppen

In den Silylierungsprodukten 7 bilden sich die beiden Trimethylsilylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum getrennt ab, wobei der *O*-Silylgruppe stets die höhere chemische Verschiebung zukommt. Entsprechendes gilt für die Dimethylsilylgruppen, in denen



die Differenz zwischen den HSi-Septetts bis auf 0.9 ppm ansteigt. Auch die bekannte lineare Korrelation zwischen der Si-H-Streckschwingung und der chemischen Verschiebung in Trialkylsilanen¹²⁾ erlaubt eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Isomeren 9 und 16 , wie Abb. 1 zeigt. Das sich einordnende Signal muß einer $\text{---CH}_2\text{SiHCH}_3$ -Gruppe und damit 9 entsprechen.

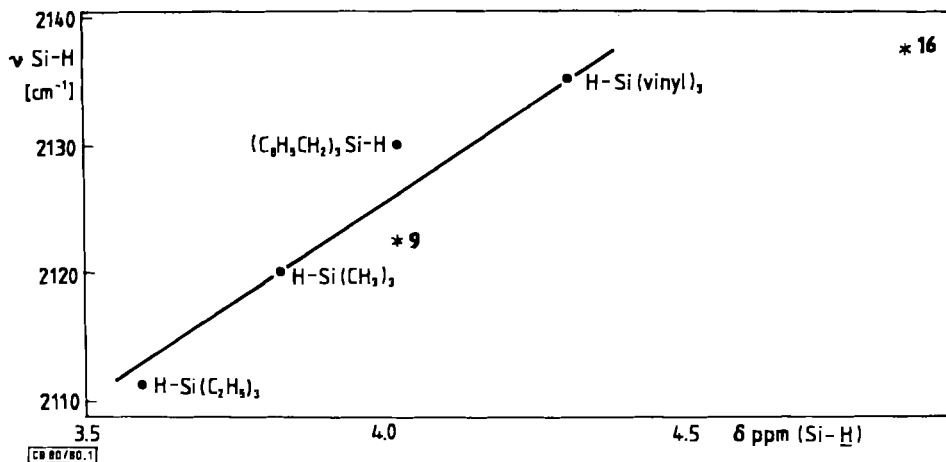


Abb. 1. Korrelation zwischen der Si-H-Streckschwingung und der chemischen Verschiebung für Si-H in Trialkylsilanen (vgl. Lit.¹²⁾)

2. Konfiguration der Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen 7a und b

Wie gezeigt, erhält man durch Silylierung der Anionen **6a_A** und **6b_A** vor der Umlagerung **7a** und **7b** jeweils nur als *ein* Stereoisomeres, während nach der Umlagerung ein Gemisch resultiert. Damit lassen sich die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten beider Isomerenpaare gewinnen. Diese sind, zusammen mit den nötigen Vergleichssubstanzen **26**–**34**^{10,13)} in Tab. 1 aufgeführt.

Die getroffene *E/Z*-Zuordnung stützt sich auf den Befund, daß bei Vinylethern und -estern mit *einem* Substituenten in β -Position der β -Wasserstoff des *Z*-Isomeren stets stärker abgeschirmt ist als der des *E*-Isomeren¹⁴⁾.

Überträgt man diese Gesetzmäßigkeit auf 2-(Trimethylsilyloxy)acrylnitrile, so steht dem Elektronenschub der Siloxygruppe im *Z*-Isomeren ein relativ schwacher Elektronenzug der Nitrilgruppe gegenüber. Beim *E*-Isomeren trifft ein starker Elektronenzug der Nitrilgruppe mit einem relativ gesehen schwächeren Elektronenschub der Siloxygruppe zusammen¹⁰⁾. Die Effekte der Nitril- und Siloxygruppe sind zwar gegenläufig, dennoch reicht die Differenz der Verschiebung der Vinylprotonen-Signale des *E*- und *Z*-Isomeren aus, um eine Zuordnung zu treffen.

Diese Zuordnung findet ihre eindeutige Bestätigung durch die ¹³C-NMR-Spektren. So konnte *Hertenstein*¹⁰⁾ zeigen, daß bei Alkyl-2-(trimethylsilyloxy)acrylnitrilen das ¹³C-NMR-Signal des Nitrilkohlenstoffs aller *Z*-Isomeren bei 116 ± 0.2 ppm liegt, bei den *E*-Isomeren dagegen bei 114 ± 0.2 ppm. Außerdem ist die *cis*-Kopplung $J_{C^1H^3}$ der *Z*-Form kleiner als 5.1 Hz, die entsprechende Kopplung der *E*-Form größer als 10 Hz, die *trans*-Kopplung also erwartungsgemäß erheblich größer als die *cis*-Kopplung ($C^1 = CN$). Die für die *Z/E*-Isomeren von **7a** gefundenen Werte stimmen hiermit gut überein (vgl. Tab. 1).

Schwieriger ist die Zuordnung der 3,3-dialkylsubstituierten 2-(Trimethylsilyloxy)acrylnitrile **7b**, da hier der Vinylwasserstoff an C-3 als ideale Sonde zur Strukturbestimmung fehlt.

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Teilspektren von 2-Trimethylsiloxy-2-propennitrilen (CDCl_3 ; δ , ppm)

Nr.	^1H -NMR	R^1, R^2	$\begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}^1 \quad \text{CN} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \quad \text{CN} \end{array}$		Δ
			a (Z)	b (E)			
7a	=CH	H, CH_2SiMe_3	5.58	5.73	0.15		
	CH_2		1.63	1.66		0.03	
7b	CH_2	$\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.67	1.74	0.07		
	CH_3		1.87	1.72		0.15	
26	=CH	H, C_2H_5	5.45	5.59	0.14		
27	=CH	H, $i\text{-C}_3\text{H}_7$	5.37	5.51	0.14		
28	CH_3	H, CH_3	1.70	1.84	0.14		
29	CH_2	H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3.47	3.55	0.08		
30	CH_2	H, CH_2SCH_3	3.14	3.22	0.08		
31	CH_2	H, CH_2OCH_3	3.98	4.03	0.05		
^{13}C -NMR							
7a	-CN	H, CH_2SiMe_3	116.7	115.1	1.6		
	CH_2		17.3	18.7		1.4	
7b	$J_{\text{C}^1\text{H}^3}$	$\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$	4.4 Hz	11.0 Hz	1.2		
	CH_2		23.7	24.9		1.2	
	CH_3		20.0	17.5	2.5		
32	CH_3	H, CH_3	10.3	12.3	2.0		
33	CH_2	H, C_2H_5	18.4	20.9	2.5		
34	CH_2	H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	31.2	33.7	2.5		

Betrachtet man die Methylengruppensignale monoalkylsubstituierter 2-(Trimethylsiloxy)acrylnitrile im ^1H -NMR-Spektrum, so zeigt sich in Analogie zu 3-Alkylnitrilen¹⁵⁾ der Effekt, daß die Signale der Gruppen *cis* zur Nitrilgruppe bei tieferem Feld liegen als die der *trans*-ständigen Gruppen.

Überträgt man diesen Befund auf dialkylsubstituierte 2-(Trimethylsiloxy)acrylnitrile, so kann auf Grund der Methylengruppensignale im ^1H -NMR-Spektrum für 7b die in Tab. 1 gegebene Zuordnung getroffen werden.

Derselbe Effekt spiegelt sich auch in den Methylprotonensignalen wider. Die Methylgruppe *cis* zur Siloxygruppe in (E)-7b absorbiert bei höherem, diejenige *trans* zur Siloxygruppe in (Z)-7b hingegen bei tieferem Feld¹⁶⁾. Eine Bestätigung dieser Zuordnung durch die ^1H -NMR-Spektren ist an Hand der ^{13}C -NMR-Spektren möglich (Tab. 1). So liegen die Absorptionssignale des Methylenkohlenstoffs monoalkylsubstituierter 2-(Trimethylsiloxy)acrylnitrile beim Z-Isomeren stets bei höherem Feld als die der E-Form. Die ^{13}C -NMR-Spektren untermauern also die schon durch das ^1H -NMR-Spektrum getroffene Zuordnung.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Arbeit. M. Ö. dankt außerdem dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Experimenteller Teil

Geräte, Solventien sowie allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV 1–4) vergleiche Lit.¹⁾ Die Siedepunkte entsprechen den Temperaturen des Kugelrohrfens.

Reaktion der 2-Trimethylsilyloxy-3-butennitrile 6 mit Elektrophilen RX: 10.0 mmol **6** (**3** in Lit.¹⁾) werden nach AAV 2¹⁾ bei -78°C in **6_A** übergeführt und mit 15.0 mmol RX umgesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 4¹⁾ wird das Rohprodukt im Kugelrohr destilliert. RX: 1.62 g Chlortrimethylsilan (TSi); 1.41 g Chlordimethylsilan (DSi) oder 1.99 g (10.0 mmol) Chlortrimethylstannan (TSn). Ausbeuten und Siedepunkte der so erhaltenen Produkte finden sich in Tab. 2, die zugehörigen analytischen und spektroskopischen Daten in Tab. 3.

Tab. 2. Ausbeuten und Siedepunkte der durch Reaktion von 2-Trimethylsilyloxy-3-butennitrilen **6** mit RX erhaltenen Produkte (TSi = Me₃SiCl, DSi = Me₂SiHCl, TSn = Me₃SnCl)

Edukt (g)	RX	Produkt	Sdp. °C/Torr	g (%)
6a (1.55)	TSi	2-Trimethylsilyloxy-4-trimethylsilyl-2-butennitril (7a)	45/0.02	2.01 (89)
6b (1.69)	TSi	3-Methyl-2-trimethylsilyloxy-4-trimethylsilyl-2-butennitril (7b)	150/14	2.02 (84)
6c (1.69)	TSi	2-Trimethylsilyloxy-4-trimethylsilyl-2-pentennitril (7c) neben 2-Trimethylsilyloxy-2-trimethylsilyl-3-pentennitril (8c); 7c : 8c = 58:42 ^{b)}	60/0.01	1.55 (64)
6d (1.83)	TSi	4-Methyl-2-trimethylsilyloxy-2-trimethylsilyl-3-pentennitril (8d)	60/0.01	2.32 (91)
6e (1.97)	TSi	2-Trimethylsilyloxy-2-trimethylsilyl-3-heptennitril (8e)	55/0.005	2.24 (83)
6f (2.13)	TSi	4-Ethoxy-3-methyl-2-trimethylsilyloxy-2-trimethylsilyl-3-butennitril (8f)	70/0.05	2.29 (80)
6b (1.69)	DSi	4-Dimethylsilyl-3-methyl-2-trimethylsilyloxy-2-butennitril (9)	70/0.01	1.80 (79)
6d (1.83)	DSi	2-Dimethylsilyl-4-methyl-2-trimethylsilyloxy-3-pentennitril (10)	50–55/0.005	1.41 (58)
6a (1.55)	TSi ^{b)}	7a ; 7a (<i>Z</i>): 7a (<i>E</i>) = 80:20 ^{c)}	50–55/0.02	1.92 (85)
6b (1.69)	TSi ^{b)}	7b	150/14	1.97 (82)
6b (1.69)	DSi ^{b)}	3-Methyl-2-dimethylsilyloxy-4-trimethylsilyl-2-butennitril (16)	60–70/0.01	1.73 (76)
6b (1.69)	TSn	3-Methyl-2-trimethylsilyloxy-4-trimethylstannyl-2-butennitril (11)	70.5/0.05	2.39 (72)
3d (1.83)	TSn	4-Methyl-2-trimethylsilyloxy-4-trimethylstannyl-2-pentennitril (12)	80/0.01	2.11 (61)
6c (1.69)	TSi ^{b)}	2-Trimethylsilyloxy-4-trimethylsilyl-2-pentennitril (7c)	100/0.05	0.52 (21)

a) Aus dem ¹H-NMR-Integrationsverhältnis von C–CH₃ ermittelt. – b) Nach Metallierung auf Raumtemperatur erwärmen lassen, dann RX zugesetzt. – c) Wie a) aus CH₂ ermittelt.

Reaktion von 6a mit 1-Brom-2-phenylethan: 1.55 g (10.0 mmol) **6a** werden mit 11.0 mmol LDA nach AAV 2¹⁾ umgesetzt. Nach Zugabe von 1.85 g (10.0 mmol) 1-Brom-2-phenylethan wird 12 h bei -40°C gerührt und anschließend nach AAV 3¹⁾ aufgearbeitet. Dabei werden 3.08 g einer rotbraunen, viskosen Flüssigkeit erhalten, woraus mit CCl₄ 0.53 g (37%) einer farblosen, kristallinen Substanz mit Schmp. 95–96°C, identifiziert als 3-(Trimethylsilyl)propionamid (**14a**) (Schmp. Lit.¹⁷⁾ 96°C), isoliert werden können. – IR (Nujol): 3450, 1650 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.01 (s; 9H), 0.73–1.21 (m; 2H), 2.25–2.59 (m; 2H), 5.80 (breit; 2H).

C₆H₁₅NOSi (145.2) Ber. C 49.60 H 10.40 N 9.65 Gef. C 49.62 H 10.02 N 9.94

Tab. 3. Analytische und spektroskopische Daten der durch Umsetzung der 2-Trimethylsilyloxy-3-butenitrile **6** mit Elektrophilen **RX** erhaltenen Produkte

Prod.	IR (Film) cm ⁻¹	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
7a^a	2216 1628	0.09 (s; 9H), 0.33 (s; 9H), 1.63 ⁺ + 1.66 ⁺ (2d, J = 9 Hz; 2H), 5.57 + 5.73 (2t, J = 9 Hz; 1H)	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ Si ₂ (227.4)	Ber. 52.81 Gef. 52.64	9.30 9.52	6.16 6.11
7b^a	2202 1629	0.05 + 0.10 (2s; 9H), 0.25 (s; 9H), 1.67 + 1.72 + 2.74 + 1.87 (4s; 5H) ⁺ , b)	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ Si ₂ (241.5)	Ber. 54.71 Gef. 54.83	9.60 9.75	5.80 5.31
7c	2203 1632	0.05 (s; 9H), 0.32 (s; 9H), 1.09 (d; 3H), 1.87–2.40 (m; 1H), 5.38 (d; 1H)	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ Si ₂ (241.5)	Ber. 54.71 Gef. 55.15	9.60 9.77	5.80 5.89
7c/8c^b	2214 1626	0.00 (s), 0.16 (s), 0.27 (s), 1.02 (d) + 1.74 (d) + 1.80–2.27 (m), 5.10–6.03 (m)	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ Si ₂ (241.5)	Ber. 54.71 Gef. 54.37	9.60 9.59	5.80 6.52
8d	2215 1660	0.21 (s; 9H), 0.26 (s; 9H), 1.80 (d; 3H), 1.92 (d; 3H), 5.07 (m; 1H)	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ Si ₂ (255.5)	Ber. 56.41 Gef. 55.91	9.86 10.12	5.48 5.58
8e	2212 —	0.17 (s; 9H), 0.22 (s; 9H), 0.95 (t; 3H), 1.15–1.82 (m; 2H), 2.13 (q; 2H), 5.28–6.17 (m; 2H)	C ₁₃ H ₂₇ NO ₂ Si ₂ (269.5)	Ber. 57.93 Gef. 58.20	10.09 10.27	5.19 5.33
8f	2212 1649	0.24 (s; 18H), 1.21 (t; 3H), ^{c)} 1.60 (s; 3H), 3.23–3.75 (m; 2H), 6.23 + 6.52 (2m; 1H)	C ₁₃ H ₂₇ NO ₂ Si ₂ (285.5)	Ber. 54.68 Gef. 54.77	9.53 9.33	4.90 5.46
9	2208 2120 1635 2214 2140 1660	0.17 (d; 6H), 0.30 (s; 9H), 1.78 (d; 2H), 1.94 (s; 3H), 3.97 (sept; 1H) 0.21 + 0.24 (s + d; 15H), 1.80 (d; 6H), 4.02 (sept; 1H), 5.12 (m; 1H)	C ₁₀ H ₂₃ NO ₂ Si ₂ (229.4)	Ber. 52.81 Gef. 53.13	9.30 9.52	6.16 6.17
10	2200 1626	0.20 (s; 9H), 0.31 (s; 9H), 1.87 + 1.90 (2s; 5H)	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ Si ₂ (332.1)	Ber. 39.78 Gef. 39.74	6.98 7.06	4.22 4.34
11	2206 1618	0.12 (s; 9H), 0.31 (s; 9H), 1.36 (s; 6H), 5.49 (s; 1H)	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ Si ₂ (346.1)	Ber. 41.11 Gef. 41.11	7.06 7.06	4.34 4.34
12	2212 2142	0.11 (s; 9H), 0.44 (d; 6H), 1.64 + 1.67 (2d; 2H), 4.91 (sept; 1H), 5.59 + 5.75 (2t; 1H)	C ₉ H ₁₉ NO ₂ Si ₂ (213.4)	Ber. 52.81 Gef. 52.69	9.30 9.47	6.16 6.09
13	2200 2139	0.10 + 0.14 (2s; 9H), 0.43 (d; 6H), 1.79 + 1.83 + 1.96 (3s; 5H), 4.83 (sept; 1H)	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ Si ₂ (227.4)	Ber. 52.81 Gef. 52.69	9.30 9.47	6.16 6.09

^a) In Benzol als Lösungsmittel werden ebenfalls nur 2 Silylsignale beobachtet. — ^b) Isomerenmisch: Verhältnis aus den mit ⁺ gekennzeichneten Banden im ¹H-NMR ermittelt. — ^c) In Benzol als Lösungsmittel treten 2 aufgespaltene Silylsignale auf. MS: m/e = 285 (M⁺). — ^d) Trotz wiederholter Destillation konnte die Verbindung nicht analysenrein erhalten werden.

Isomerisierungsversuch des Acylenolats 13b_A: Zu 1.40 g (5.80 mmol) (Z)-7b, gelöst in 3 ml THF, wird bei -78°C unter Stickstoff langsam eine Lösung von 6.00 mmol Lithiummethanolat in 6 ml THF getropft. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs über Nacht auf Raumtemp. werden 0.81 g (7.50 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben, wobei eine exotherme Reaktion eintritt. Nach einer weiteren h bei Raumtemp. wird nach AAV 4¹⁾ aufgearbeitet. Die Destillation ergibt 1.02 g (73%) (Z)-7b mit Sdp. $50^{\circ}\text{C}/0.03$ Torr. IR- und ¹H-NMR-Spektren stimmen überein mit denen von (Z)-7b.

Reaktion des Acylenolats 13b_A mit Chlordimethylsilan zu 2-Dimethylsiloxy-3-methyl-4-trimethylsilyl-2-butennitril (16): 0.70 g (2.91 mmol) (Z)-7b in 2 ml THF werden wie oben mit Lithiummethanolat umgesetzt, nur werden 0.33 g (3.50 mmol) Chlordimethylsilan zugesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach AAV 4¹⁾. Die Destillation ergibt 0.47 g (71%) 16 mit Sdp. $45^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. Spektroskopische und analytische Daten vgl. Tab. 3.

2-Methoxy-3-methyl-4-trimethylsilyl-2-butennitril (18): 1.69 g (10.0 mmol) 6b werden nach AAV 2¹⁾ metalliert. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. innerhalb 5 h wird wiederum auf -78°C abgekühlt. 4.26 g (30.0 mmol) Methyljodid werden zugegeben und 72 h wird bei -78°C gerührt. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs über Nacht auf Raumtemp. wird nach AAV 3¹⁾ aufgearbeitet. Ausb. 1.18 g (64%), Sdp. $130^{\circ}\text{C}/15$ Torr. – IR (Film): 2208, 1633 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.05 + 0.08$ (2s; 9H), 1.75 + 1.78 + 1.90 (3s; 5H), 3.62 (s; 3H).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (183.3) Ber. C 58.96 H 9.35 N 7.64 Gef. C 59.27 H 9.60 N 7.44

Umsetzung von 19_A mit Methyljodid zu 20¹⁾: Jeweils 1.97 g (10.0 mmol) 19 werden nach AAV 2¹⁾ metalliert. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch innerhalb 3 h auf Raumtemp. erwärmen und gibt dann sofort ($t = 0$ h) 1.42 g Methyljodid zu oder erst nach der angegebenen Zeit nach Erreichen von Raumtemp. ($t = 0.5$ bzw. 2 h). Jeweils 1 h nach Zugabe des Elektrophils wird nach AAV 3¹⁾ aufgearbeitet.

$t = 0$ h Ausb. 1.78 g (79%) 20¹⁾, Sdp. $70^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr

$t = 0.5$ h Ausb. 1.60 g (71%) 20, Sdp. $70^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr

$t = 2$ h Ausb. 1.03 g (46%) 20, Sdp. $70^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr

Reaktion von 21_A mit Chlortrimethylsilan bei Raumtemperatur: 1.62 g (10.0 mmol) 21¹⁾ werden nach AAV 2¹⁾ metalliert. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. innerhalb 3 h werden sofort ($t = 0$ h) oder erst nach $t = 1.5$ h bzw. 5 h 1.62 g (15.0 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben. Nach jeweils 1 h bei Raumtemp. wird nach AAV 4¹⁾ aufgearbeitet.

$t = 0$ h: Ausb. 2.29 g (81%) 22 und 23, Sdp. $120^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr. – IR (Film): 2215, 1630 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.05$ (s), 0.27 (s), 0.36–1.20 (m), 1.67 (s), 1.71 (s), 1.85 (s). Aus dem Verhältnis der Integration der Trimethylsilylgruppensignale bei 0.05 und 0.27 ppm wird das Verhältnis von 22 : 23 = 93 : 7 berechnet.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NOSi}_2$ (283.6) Ber. C 59.30 H 10.31 N 4.94 Gef. C 59.10 H 10.46 N 5.17

$t = 1.5$ h: Ausb. 2.34 g (83%) 22 und 23, Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr. – IR (Film): 2215, 1630 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.05$ (s), 0.27 (s), 0.40–1.22 (m), 1.69 (s), 1.71 (s), 1.88 (s). – 22 : 23 = 45 : 55 nach NMR.

$t = 5$ h: Ausb. 2.68 g (95%) 23, Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr. – IR (Film): 2215, 1630 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.27$ (s; 9H), 0.40–1.19 (m; 15H), 1.67 (s; 2H), 1.88 (s; 3H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NOSi}_2$ (283.6) Ber. C 59.30 H 10.31 N 4.94 Gef. C 59.06 H 10.25 N 5.14

Zerfall von 6d_A und 6f_A beim Erwärmen auf Raumtemperatur: 1.83 g (10.0 mmol) 6d werden nach AAV 2¹⁾ metalliert. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. innerhalb von 3 h werden 1.62 g (15.0 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben, 1 h wird nachgerührt und nach AAV 4¹⁾ aufgearbeitet. Dabei werden 1.57 g eines zähen, braunen Öls isoliert, dessen ¹H-NMR-

Spektrum mindestens 6 Silylbanden zeigt, im IR-Spektrum sind 3 breite Absorptionsbanden im Bereich von 1680–1580 cm^{-1} zu beobachten.

2.13 g (10.0 mmol) **6f** werden analog umgesetzt. Ausb. 2.52 g, braunes Öl. – $^1\text{H-NMR}$: Breite Absorptionsbande bei 2.4–0.8 ppm und mindestens drei breite Silylsignale.

Literatur

- 1) V. Mittel.: *U. Hertenstein, S. Hünig und M. Öller*, Chem. Ber. **113**, 3783 (1980), vorstehend.
- 2) Aus der Dissertation *M. Öller*, Univ. Würzburg 1979.
- 3) Übersicht: *A. G. Brook und A. R. Bassindale*, in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 2 (*P. de Mayo*, ed.), Essay 9, S. 149–227, Academic Press, Inc., New York 1980.
- 4) Übersicht: *Silicon in Organic Synthesis*, *M. E. Colvin*, Q. Rev., Chem. Soc. **7**, 15 (1978).
- 5) *R. West und A. Wright*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3214 (1974); *R. West*, Adv. Organomet. Chem. **16**, 1 (1977).
- 6) *A. G. Brook*, Acc. Chem. Res. **7**, 77 (1974).
- 7) *R. Gompper und H. U. Wagner*, Angew. Chem. **88**, 389 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 321 (1976).
- 8) *D. Seyferth und T. F. Jula*, J. Organomet. Chem. **66**, 195 (1974); *W. H. Glaze, D. J. Berry und D. P. Duncan*, ebenda **52**, 233 (1973); *D. Seyferth, K. R. Wursthorn und R. E. Mammarella*, J. Org. Chem. **42**, 3104 (1977); *S. F. Martin und M. T. Du Priest*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3925.
- 9) *D. A. Evans, G. C. Andrews und B. Buckwalter*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5560 (1964).
- 10) *U. Hertenstein*, Dissertation, Univ. Würzburg 1977.
- 11) Vgl. die entsprechende Interpretation für das Anion $\text{CH}_3\text{C}(\text{CN})\text{OSiMe}_3^-$ in Lit.⁵⁾ sowie *S. Hünig und G. Wehner*, Chem. Ber. **112**, 2062 (1979).
- 12) *D. E. Webster*, J. Chem. Soc. **1960**, 5132.
- 13) Dissertation *R. Schaller*, Univ. Würzburg 1980.
- 14) *H. O. House und V. Kramer*, J. Org. Chem. **28**, 3362 (1963).
- 15) *G. S. Reddy, J. H. Goldstein und L. Mandell*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1300 (1961).
- 16) *H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Olmstead*, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969).
- 17) *L. H. Sommer*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5130 (1951).

[80/80]