

Thermisch induzierte Umlagerung von (Acyloxymethyl)diorganylsilanen

Reinhold Tacke* und Hartwig Lange

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

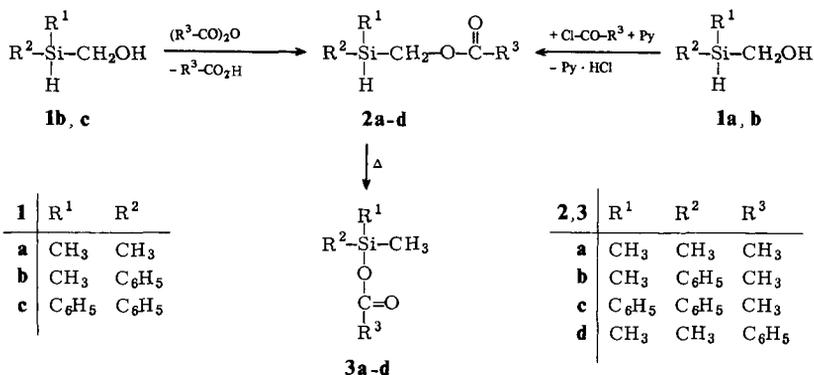
Eingegangen am 28. Februar 1983

Die (Acyloxymethyl)diorganylsilane $R^1R^2Si(H)CH_2OC(O)R^3$ (**2a–d**) unterliegen einer thermisch induzierten Umlagerung zu den entsprechenden Acyloxy(methyl)diorganylsilanen $R^1R^2Si(CH_3)OC(O)R^3$ (**3a–d**). Diese Reaktion beinhaltet formal einen Austausch des am Silicium gebundenen Wasserstoffs mit dem am Kohlenstoff gebundenen Acyloxy-Rest. Bezüglich der 1,2-Wasserstoff-Verschiebung konnte experimentell ein intramolekularer Prozeß bewiesen werden.

Thermally Induced Rearrangement of (Acyloxymethyl)diorganylsilanes

The (acyloxymethyl)diorganylsilanes $R^1R^2Si(H)CH_2OC(O)R^3$ (**2a–d**) rearrange to the corresponding acyloxy(methyl)diorganylsilanes $R^1R^2Si(CH_3)OC(O)R^3$ (**3a–d**). This reaction is formally equivalent to an exchange of the hydrogen bound to silicon and the acyloxy group bound to carbon. The 1,2-hydrogen shift could be shown experimentally to be an intramolecular process.

Mit dem Ziel, weiteren Aufschluß über das chemische Verhalten der kürzlich von uns beschriebenen¹⁾ (Hydroxymethyl)diorganylsilane **1a–c** zu erhalten, haben wir diese difunktionellen Verbindungen mit Essigsäureanhydrid (**1b, c**), mit Acetylchlorid und Pyridin (**1a, b**) bzw. mit Benzoylchlorid und Pyridin (**1a**) umgesetzt. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen entstehen hierbei durch Reaktion an den alkoholischen OH-Gruppen in guten Ausbeuten die entsprechenden (Acyloxymethyl)diorganylsilane **2a–d**.



Diese erwiesen sich zu unserer Überraschung als thermisch nicht sehr stabil: Sie gehen beim Erhitzen – sowohl in Substanz als auch in benzolischer Lösung – in die entsprechenden Acyloxy(methyl)diorganylsilane **3a–d** über; eine Umlagerung, die formal einen Austausch des am Silicium gebundenen Wasserstoffs mit dem am Kohlenstoff gebundenen Acyloxy-Rest beinhaltet*).

Kinetische Untersuchungen ergaben, daß diese Umwandlungen dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgen. Bei 135 °C wurden Halbwertszeiten im Bereich von ca. 3–12 h gemessen, wobei sich bezüglich der Umlagerungsgeschwindigkeiten – gemessen an benzolischen Lösungen der Substanzen – folgende Reihenfolge ergab: **2c** > **2d** > **2b** > **2a** (Tab. 1). Am Beispiel der Reaktion von **2c** zu **3c** wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A \approx 27$ kcal/mol bestimmt.

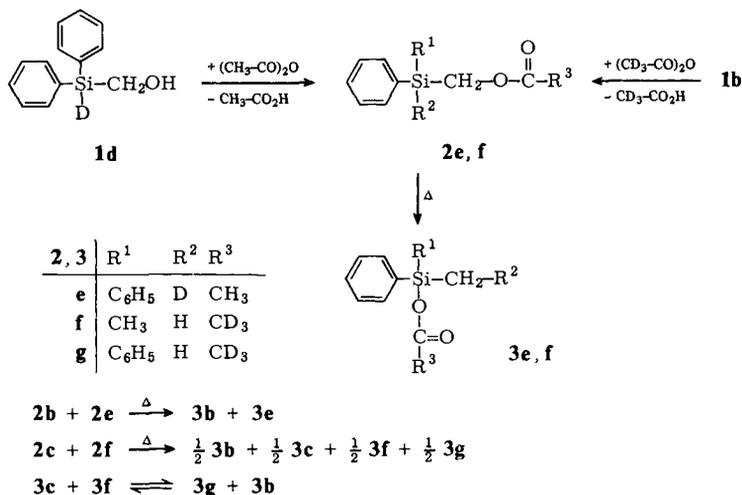
Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerung von **2a–e** in **3a–e**

Umlagerung	Lösungsmittel	Temp. [°C]	$k \times 10^5$ [s ⁻¹]
2a → 3a	C ₆ D ₆	135	1.7
2b → 3b	C ₆ D ₆	135	2.5
2b → 3b	ohne	135	4.0
2c → 3c	C ₆ D ₆	150	15
2c → 3c	C ₆ D ₆	135	4.6
2c → 3c	C ₆ D ₆	110	0.52
2c → 3c	ohne	135	6.7
2d → 3d	C ₆ D ₆	135	3.0
2e → 3e	C ₆ D ₆	135	2.6

Bezüglich des einen der beiden formalen Teilschritte – nämlich der 1,2-Wasserstoffverschiebung²⁾ – ließ sich durch Kreuzungsexperimente ein intramolekularer Prozeß beweisen: Gemeinsames Erhitzen des Silans **2b** und der Deuterium-markierten Verbindung **2e** – zugänglich durch Umsetzung von **1d** mit Essigsäureanhydrid – führte ausschließlich zu den Produkten **3b** und **3e**; das Deuterium ließ sich nur in der Methylgruppe des Silans **3e** nachweisen, welches uns als authentische Vergleichssubstanz – dargestellt durch Erhitzen von **2e** – zur Verfügung stand. Aus den bei 135 °C bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung der beiden Isotopomere **2c** und **2e** (vgl. Tab. 1) errechnet sich ein kinetischer Isotopeneffekt von $k_H/k_D \approx 1.8$; dieser erscheint jedoch zu klein, um ihn zur Deutung der mechanistischen Verhältnisse mit heranzuziehen.

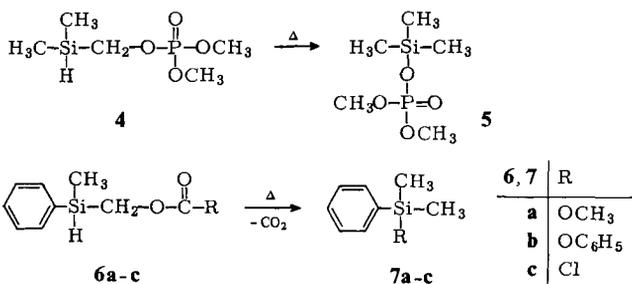
*) *Anmerkung bei der Korr.* (17.5.1983): Kürzlich wurde eine radikalisch initiierte Umlagerung von **2a** in **3a** in der Literatur [J. W. Wilt und S. M. Keller, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1395 (1983)] beschrieben; in der gleichen Arbeit wird darauf hingewiesen, daß **2a** auch einer thermisch induzierten Umlagerung in **3a** unterliegt – wie auch von uns gefunden, bereits an anderer Stelle vorpubliziert [R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, Chemiedozententagung, Kaiserslautern 1982, Vortragsreferate, S. 118; Lit.¹⁾] und in der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben. – Über die analoge Umlagerung von **2b** in **3b** wurde bereits zuvor berichtet [R. Tacke, M. T. Attar-Bashi, A. Bentlage und H. Lange, 6th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Budapest 1981, Abstracts of Papers, S. 204].

Ein ebenfalls denkbarer intramolekularer Transfer des Acyloxy-Restes als zweiter formaler Teilschritt der Umlagerung konnte durch entsprechende Kreuzungsexperimente mit **2c** und der Deuterium-markierten Verbindung **2f** – erhältlich durch Umsetzung von **1b** mit $[D_6]$ Essigsäureanhydrid – nicht bewiesen werden: Gemeinsames Erhitzen äquivalenter Mengen von **2c** und **2f** führte zu einem 1:1:1:1-Gemisch (NMR-spektroskopisch) von **3b**, **3c**, **3f** und **3g**. Dieses Ergebnis darf jedoch nicht als Beweis für eine intermolekulare Wanderung des Acyloxy-Restes gewertet werden, da Kontrolluntersuchungen zeigten, daß **3c** und **3f** bereits unter milden Bedingungen einem intermolekularen Acetoxy-Austausch zu **3g** und **3b** (und umgekehrt) unterliegen³⁾: In Lösung $[CCl_4/[D_{12}]Cyclohexan(9:1)]$ erfolgt die Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur im Verlauf einiger Tage, ohne Lösungsmittel bereits innerhalb weniger Minuten.

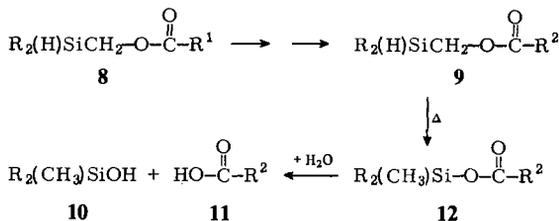


Die hier vorgestellte Umlagerung von (Acyloxymethyl)diorganylsilanen erinnert – zumindest bei formaler Betrachtungsweise – an Umlagerungsreaktionen des allgemeinen Typs $R_2(X)SiCR_2Y \rightarrow R_2(Y)SiCR_2X$, die unlängst bei einigen anderen Silanen aufgefunden wurden⁴⁻¹⁰⁾. Inwieweit es sich hierbei tatsächlich um ein mechanistisch einheitliches Reaktionsprinzip handelt, ist derzeit eine noch offene Frage, deren Beantwortung weiterer Untersuchungen bedarf. In diesem Zusammenhang sei auch auf die $AlCl_3$ -katalysierte Umwandlung von Verbindungen des Typs $R_2(H)SiCHCl_2$ in $R_2(Cl)SiCH_2Cl$ hingewiesen¹⁶⁾.

Präparative Studien unsererseits haben inzwischen gezeigt, daß die an den Silanen **2a** – **f** beobachteten Umlagerungsreaktionen nicht auf (Diorganylsilyl)methyl-ester von Carbonsäuren beschränkt sind. Wir fanden, daß auch entsprechende Ester bestimmter anorganischer Elementsauerstoffsäuren analog reagieren: So lagert sich z. B. der (Dimethylsilyl)methyl-substituierte Phosphorsäureester **4** beim Erwärmen zu dem Trimethylsilyl-Derivat **5** um¹¹⁾, und die (Methylphenylsilyl)methyl-substituierten Kohlenensäureester-Derivate **6a** – **c** ergeben beim Erhitzen die Silane **7a** – **c**¹²⁾, wobei die Bildung der drei letztgenannten Verbindungen neben der Umlagerung noch eine zusätzliche Decarboxylierung beinhaltet.



Gegenwärtige Untersuchungen dienen dem Ziel, das präparative Potential des hier vorgestellten Umlagerungsprinzips auszuloten. Dabei ist nicht nur an Anwendungen im Bereich der Anorganischen Chemie – speziell der Siliciumchemie – zu denken; ebenso könnten sich auch interessante Möglichkeiten für die Organische Synthese bieten. So untersuchen wir z. B. die potentielle Verwendbarkeit von $\text{R}_2(\text{H})\text{SiCH}_2$ -Resten ($\text{R} = \text{Organyl}$) als Schutzgruppen für Carboxyl-Funktionen: $\text{R}_2(\text{H})\text{SiCH}_2$ -geschützte Carbonsäuren **8** sollten in bestimmten Medien – so z. B. auch in sauren wasserhaltigen Systemen – einer Reihe chemischer Reaktionen am Rest R^1 zugänglich sein (**8** \rightarrow **9**), ohne daß hierbei die Si-H-Funktion der Schutzgruppe zerstört wird. Anschließend wäre durch thermische Behandlung von **9** grundsätzlich eine Überführung in die $\text{R}_2(\text{CH}_3)\text{Si}$ -substituierten Derivate **12** möglich, die in der Regel problemlos zu den entsprechenden Silanolen **10** und Carbonsäuren **11** hydrolysiert werden können.



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 Bereitstellung von Chemikalien, Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Ernst für einige NMR-spektroskopische Messungen.

Experimenteller Teil

Brechungsindices: Abbé-Refraktometer (Fa. Zeiss). – ^1H -NMR-Spektren (90 MHz, int. Standard TMS): HFX-90-Gerät (Fa. Bruker). – ^{13}C -NMR-Spektren [100.6 MHz, int. Standard CDCl_3 ($\delta = 77.05$)]: WM-400-Gerät (Fa. Bruker). – IR-Spektren: AccuLab-9-Gerät (Fa. Beckman). – Massenspektren (70 eV, angegeben sind ausgesuchte, strukturbeweisende Fragmente): CH-7-Gerät (Fa. Atlas MAT). – Bei den kinetischen Messungen wurde mit einem Bad-Thermostaten D3-19 (Fa. Haake) eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.02^\circ\text{C}$ sichergestellt. Die Kinetik wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (R-24B-Gerät, 60 MHz, Fa. Hitachi-Perkin-Elmer). – Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff und – sofern nicht anders angegeben – in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Ausgangsverbindungen: (Hydroxymethyl)dimethylsilan (**1a**), (Hydroxymethyl)methylphenylsilan (**1b**) und (Hydroxymethyl)diphenylsilan (**1c**) wurden gemäß Lit.¹⁾ hergestellt. – Deuterio(hydroxymethyl)diphenylsilan (**1d**): Analog zu **1a** durch Umsetzung von 22.01 g (70 mmol)

Acetoxy(acetoxymethyl)diphenylsilan¹) mit 4.20 g (0.1 mol) LiAlD₄ (Merck, Art. 5664, Deuterierungsgrad >98%). Ausb. 9.8 g (65%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 125°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.65 (s, ³J_{HD} nicht aufgelöst, 2H; SiCH₂O), 2.3 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 7.1–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – IR (Film): 3560 (O–H, nichtassoziiert), 3350 (Max.; O–H, assoziiert), 1550 cm⁻¹ (Si–D).

(Acetoxymethyl)dimethylsilan (**2a**): Zu einer Lösung von 9.02 g (100 mmol) **1a** und 7.91 g (100 mmol) Pyridin in 800 ml Pentan wurden bei –70°C innerhalb von 30 min unter Rühren 7.85 g (100 mmol) Acetylchlorid in 100 ml Pentan getropft. Man ließ 20 h rühren und währenddessen auf Raumtemp. erwärmen, filtrierte, befreite das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und unterwarf den Rückstand einer säulenchromatographischen Grobreinigung an Al₂O₃ (≈ 100 g Al₂O₃ 90 aktiv, neutral, Merck Art. 1077; Eluens Pentan). Die fraktionierende Vakuumdestillation des Eluats über eine Vigreux-Kolonnen lieferte 9.3 g (70%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 55–57°C/50 Torr, n_D²⁰ = 1.411. – IR (Film): 2120 (Si–H), 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.14 (d, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 6H; SiCH₃), 2.00 (s, 3H; CCH₃), 3.81 (d, ³J_{HH} = 2 Hz, 2H; SiCH₂O), 3.99 (tsept, 1H; SiH). – MS: m/e = 131 (57%, M⁺ – H), 117 (60%, M⁺ – CH₃), 89 (76%, M⁺ – C(O)CH₃), 59 (83%, M⁺ – CH₂OC(O)CH₃), 43 (100%, CH₃CO⁺ und CH₃Si⁺).

C₅H₁₂O₂Si (132.2) Ber. C 45.42 H 9.15 Si 21.24 Gef. C 45.6 H 9.15 Si 21.0

(Acetoxymethyl)methylphenylsilan (**2b**); Methode a: Zu einer Lösung von 3.05 g (20 mmol) **1b** und 3.1 g (39 mmol) Pyridin in 50 ml Petrolether (35–70°C) wurde bei –30°C unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.57 g (20 mmol) Acetylchlorid in 20 ml Petrolether getropft. Nach 2stündigem Rühren bei dieser Temp. ließ man auf 20°C erwärmen, verdampfte das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Pyridin i. Vak. und destillierte den Rückstand im Kugelrohrverdampfer. Ausb. 2.8 g (72%) eines ¹H-NMR-spektroskopisch reinen Produktes.

Methode b: Eine Mischung aus 7.61 g (50 mmol) **1b** und 6.13 g (60 mmol) Essigsäureanhydrid wurde 1 h bei 60°C gerührt. Die leichtflüchtigen Anteile wurden unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand i. Vak. über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausb. 8.3 g (85%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 87°C/0.05 Torr, n_D²⁰ = 1.506. – IR (Film): 2130 (Si–H), 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.40 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 3H; SiCH₃), 1.93 (s, 3H; CCH₃), 3.96 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H; SiCH₂O), 4.47 (tq, 1H; SiH), 7.2–7.6 (m, 5H; SiC₆H₅). – MS: m/e = 193 (62%, M⁺ – H), 179 (72%, M⁺ – CH₃), 151 (68%, M⁺ – C(O)CH₃), 121 (100%, M⁺ – CH₂OC(O)CH₃), 117 (95%, M⁺ – C₆H₅), 43 (90%, CH₃CO⁺ und CH₃Si⁺).

C₁₀H₁₄O₂Si (194.3) Ber. C 61.82 H 7.26 Si 14.45 Gef. C 61.8 H 7.4 Si 14.3

(Acetoxymethyl)diphenylsilan (**2c**): Analog zur Darstellung von **2b** gemäß Methode b durch Umsetzung von 10.72 g (50 mmol) **1c** mit 6.13 g (60 mmol) Essigsäureanhydrid. Reinigung durch zweimalige Destillation im Kugelrohrverdampfer ergab 11.3 g (88%) einer farblosen Flüssigkeit, die als Verunreinigung etwa 3% (¹H-NMR) **3c** enthielt. Sdp. 112–114°C/0.1 Torr, n_D²⁰ = 1.556. – IR (Film): 2135 (Si–H), 1730 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.84 (s, 3H; CCH₃), 4.21 (d, ³J_{HH} = 3 Hz, 2H; SiCH₂O), 4.96 (t, ³J_{HH} = 3 Hz, 1H; SiH), 7.1–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – MS: m/e = 255 (41%, M⁺ – H), 213 (43%, M⁺ – C(O)CH₃), 183 (79%, M⁺ – CH₂OC(O)CH₃), 179 (100%, M⁺ – C₆H₅), 43 (63%, CH₃CO⁺).

C₁₅H₁₆O₂Si (256.4) Ber. C 70.27 H 6.29 Si 10.95 Gef. C 70.5 H 6.4 Si 11.1

(Benzoyloxymethyl)dimethylsilan (**2d**): Analog zur Darstellung von **2a** durch Umsetzung einer Lösung von 9.02 g (100 mmol) **1a** und 7.91 g (100 mmol) Pyridin in 800 ml Pentan mit einer Lösung von 14.06 g (100 mmol) Benzoylchlorid in 100 ml Pentan. Ausb. 13.0 g (67%) einer farblo-

sen Flüssigkeit, Sdp. 50–52°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.503$. – IR (Film): 2120 (Si–H), 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.22$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 6H; SiCH₃), 4.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H; SiCH₂O; überlagert durch tsept bei 4.1), 4.1 (tsept, 1H; SiH; überlagert durch d bei 4.07), 7.3–7.6 und 7.9–8.1 (m, 5H; C₆H₅). – MS: $m/e = 193$ (78%, M⁺ – H), 179 (57%, M⁺ – CH₃), 105 (100%, C₆H₅CO⁺), 89 (44%, M⁺ – C(O)C₆H₅), 59 (58%, M⁺ – CH₂OC(O)C₆H₅).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$ (194.3) Ber. C 61.82 H 7.26 Si 14.45 Gef. C 61.7 H 7.3 Si 14.4

(Acetoxymethyl)deuteriodiphenylsilan (**2e**): Analog zur Darstellung von **2c** durch Umsetzung von 8.61 g (40 mmol) **1d** mit 5.10 g (50 mmol) Essigsäureanhydrid. Ausb. 8.95 g (87%). – IR (Film): 1735 (C=O), 1560 cm^{-1} (Si–D). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.88$ (s, 3H; CCH₃), 4.24 (s, $^3J_{\text{HD}}$ nicht aufgelöst, 2H; SiCH₂O), 7.1–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – MS: $m/e = 255$ (33%, M⁺ – D), 214 (8%, M⁺ – C(O)CH₃), 184 (74%, M⁺ – CH₂OC(O)CH₃), 180 (100%, M⁺ – C₆H₅), 43 (66%, CH₃CO⁺). – $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{DO}_2\text{Si}$ (257.4).

([D₃]Acetoxymethyl)methylphenylsilan (**2f**): Analog zur Darstellung von **2b** gemäß Methode b durch Umsetzung von 6.09 g (40 mmol) **1b** mit 5.41 g (50 mmol) [D₆]Essigsäureanhydrid (EGA-Chemie, Art. 17,546-1, Deuterierungsgrad >99%). Ausb. 6.45 g (82%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.42$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 3H; SiCH₃), 3.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H; SiCH₂O), 4.48 (tq, 1H; SiH), 7.2–7.6 (m, 5H; SiC₆H₅). – MS: $m/e = 196$ (43%, M⁺ – H), 182 (46%, M⁺ – CH₃), 151 (36%, M⁺ – C(O)CD₃), 121 (100%, M⁺ – CH₂OC(O)CD₃), 119 (52%, M⁺ – C₆H₅), 46 (98%, CD₃CO⁺). – $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{D}_3\text{O}_2\text{Si}$ (197.3).

Umlagerung von **2a–f** zu **3a–f**: 2.00 g (15.1 mmol) **2a** wurden 48 h auf Siedehitze (Normaldruck) erwärmt; 2.00 g (10.3 mmol) **2b**, 2.00 g (7.8 mmol) **2c**, 2.00 g (10.3 mmol) **2d**, 2.00 g (7.8 mmol) **2e** bzw. 2.00 g (10.1 mmol) **2f** wurden 4 h unter vermindertem Druck auf 180°C gehalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch einheitlichen Produkte wurden für analytische Zwecke über eine Vigreux-Kolonne i. Vak. destilliert.

Acetoxyltrimethylsilan (**3a**): Ausb. 1.8 g (90%), Sdp. 48–50°C/50 Torr (Lit.¹³) Sdp. 44–45°C/79 Torr, $n_D^{20} = 1.388$ (Lit.¹³) $n_D^{20} = 1.3890$. – IR (Film): 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.26$ (s, 9H; SiCH₃), 2.01 (s, 3H; CCH₃). – MS: $m/e = 132$ (6%, M⁺).

Acetoxyl-dimethylphenylsilan (**3b**): Ausb. 1.6 g (80%), Sdp. 67–69°C/0.05 Torr (Lit.¹⁴) Sdp. 92–95°C/7 Torr, $n_D^{20} = 1.491$ (Lit.¹⁴) $n_D^{20} = 1.4907$. – IR (Film): 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.53$ (s, 6H; SiCH₃), 2.00 (s, 3H; CCH₃), 7.2–7.7 (m, 5H; SiC₆H₅). – MS: $m/e = 194$ (3%, M⁺).

Acetoxymethyldiphenylsilan (**3c**): Ausb. 1.6 g (80%), Sdp. 112°C/0.1 Torr (Lit.¹⁴) Sdp. 132–135°C/2 Torr, $n_D^{20} = 1.557$ (Lit.¹⁴) $n_D^{20} = 1.5530$. – IR (Film): 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.80$ (s, 3H; SiCH₃), 2.05 (s, 3H; CCH₃), 7.2–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – MS: $m/e = 256$ (<1%, M⁺).

Benzoyloxytrimethylsilan (**3d**): Ausb. 1.6 g (80%), Sdp. 43°C/0.01 Torr (Lit.¹⁵) 220°C, $n_D^{20} = 1.488$ (Lit.¹⁵) $n_D^{20} = 1.4858$. – IR (Film): 1700 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.31$ (s, 9H; SiCH₃), 7.1–7.3 und 8.0–8.2 (m, 5H; C₆H₅). – MS: $m/e = 194$ (9%, M⁺).

Acetoxyl([D]methyl)diphenylsilan (**3e**): Ausb. 1.6 g (80%), Sdp. 112°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.78$ (1:1:1-t, $^2J_{\text{HD}} = 2.5$ Hz, 2H; SiCH₂D), 2.05 (s, 3H; CCH₃), 7.2–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3.0$ (1:1:1-t, $^1J_{\text{CD}} = 18.7$ Hz; SiCH₂D), 127.8, 130.2, 133.9 und 134.4 (SiC₆H₅), 171.1 (C=O). – MS: $m/e = 257$ (<1%, M⁺).

([D₃]Acetoxyl)dimethylphenylsilan (**3f**): Ausb. 1.6 g (80%), Sdp. 67–69°C/0.05 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.53$ (s, 6H; SiCH₃), 7.2–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – MS: $m/e = 197$ (3%, M⁺).

Kreuzungsexperiment mit 2b und 2e: Ein Gemisch aus 2.91 g (15 mmol) **2b** und 3.86 g (15 mmol) **2e** wurde 4 h unter vermindertem Druck auf 180 °C gehalten. Durch fraktionierende Vakuumdestillation über eine Spaltrohrkolonne isolierte man zwei Produkte, die sich durch Vergleich (¹H- und ¹³C-NMR, MS) mit authentischen Proben (s. oben) als **3b** und **3e** erwiesen.

Kreuzungsexperimente mit 2c und 2f; a) *In Substanz:* Ein Gemisch aus 2.56 g (10 mmol) **2c** und 1.97 g (10 mmol) **2f** wurde 4 h bei 100 Torr auf 160 °C gehalten. Die Vakuumdestillation über eine Spaltrohrkolonne lieferte zwei Fraktionen, die sich durch eine ¹H-NMR-spektroskopische Analyse jeweils als ein 1 : 1-Gemisch aus **3b** und **3f** bzw. **3c** und **3g** erwiesen: Beobachtet wurden die ¹H-NMR-Spektren (CCl₄) von **3b** bzw. **3c**, jedoch jeweils nur mit der halben relativen Intensität der C-CH₃-Einheit bei δ = 2.00 (**3b**) bzw. 2.05 (**3c**).

b) *In benzolischer Lösung:* Eine Lösung von 25.6 mg (0.1 mmol) **2c** und 19.7 mg (0.1 mmol) **2f** in 0.4 ml C₆D₆ wurde in einem zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 4 h auf 160 °C erhitzt. Die ¹H-NMR-Analyse (nach Verdampfen von C₆D₆ und Lösen des Rückstandes in CCl₄) ergab das gleiche Ergebnis wie unter a).

Umsetzung von 3c mit 3f: Eine Mischung von **3c** und **3f** bzw. eine verdünnte Lösung dieser Substanzen in CCl₄/[D₁₂]Cyclohexan(9:1) ergaben bei Raumtemp. wenige Minuten (ohne Lösungsmittel) bzw. einige Tage (mit Lösungsmittel) nach ihrer Herstellung ¹H-NMR-Spektren, die ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch aus **3b**, **3c**, **3f** und **3g** anzeigten.

Kinetische Untersuchungen: **2a** – **e** wurden als 0.4–0.5 M benzolische Lösungen – die Verbindungen **2b** und **2c** darüber hinaus auch pur – unter Stickstoff in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Die einzelnen Proben wurden dann jeweils für 6–9 unterschiedlich lange Zeiträume innerhalb der ersten 2–3 Halbwertszeiten auf die in Tab. 1 angegebenen Temperaturen erhitzt und nach Abschrecken auf 20 °C ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht: Die Kinetik der Umlagerung wurde durch Integration der charakteristischen Resonanzsignale der Edukte und Produkte erfaßt. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *k* (mindestens innerhalb 10% reproduzierbar) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

- ¹ R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, Chem. Ber. **115**, 3673 (1982).
- ² Eine neuere Literaturzusammenfassung über *baseninduzierte* 1,2-Hydridverschiebungen vom Silicium zum Kohlenstoff findet sich in: R. Tacke, H. Lange und M. T. Attar-Bashi, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1946.
- ³ Ein analoger Acetoxy-Austausch zwischen den beiden Isotopomeren [(C₆H₅)₂(CD₃)C]Si[OC(O)CH₃](CD₃)₂ und [(C₆H₅)₂(CH₃)C]Si[OC(O)CD₃](CH₃)₂ findet offenbar nicht statt: N. Greif, Dissertation, Univ. Marburg 1977; vgl. auch Lit. ⁷).
- ⁴ M. Kumada, M. Ishikawa und K. Tamao, J. Organomet. Chem. **5**, 226 (1966).
- ⁵ W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. Middleton und A. E. Tipping, J. Organomet. Chem. **23**, C17 (1970).
- ⁶ A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F. Jones und J. M. Lennon, Can. J. Chem. **53**, 332 (1975).
- ⁷ M. T. Reetz und N. Greif, Angew. Chem. **89**, 765 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 712 (1977).
- ⁸ D. J. Ager und I. Fleming, J. Chem. Res. (S) **1977**, 6.
- ⁹ K. H. Pannell, J. Organomet. Chem. **21**, P17 (1970).
- ¹⁰ K. H. Pannell und J. R. Rice, J. Organomet. Chem. **78**, C35 (1974).
- ¹¹ R. Tacke und H. Lange, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹² R. Tacke, A. Bentlage, M. Link und H. Linoh, Publikation in Vorbereitung; R. Tacke, M. T. Attar-Bashi, A. Bentlage und H. Lange, 6th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Budapest 1981, Abstracts of Papers, S. 204.
- ¹³ L. W. Breed und R. L. Elliott, J. Organomet. Chem. **11**, 447 (1968).
- ¹⁴ K. A. Andrianov und N. V. Delazari, Dokl. Akad. Nauk SSR **122**, 393 (1958) [Chem. Abstr. **53**, 2133 (1959)].
- ¹⁵ E. W. Abel, J. Chem. Soc. **1961**, 4933.
- ¹⁶ G. Fritz und M. Hähneke, Z. Anorg. Allg. Chem. **390**, 157 (1972).