

C-Silylierte Aldehyde^{1,2)}

Leonhard Birkofer* und Wilhelm Quittmann

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 1. August 1984

Durch Oxidation von 2-(Tripropylsilyl)ethanol (**4**) mit *N*-Chlorsuccinimid wird 2-(Tripropylsilyl)acetaldehyd (**8**) erhalten, der sich beim Erhitzen in (Tripropylsilyl)vinylether (**9**) umlagert. — Die silylierende Hydrierung der Acrolein-acetale **10** und **11** mit Trimethyl- (**12**) bzw. Tripropylsilan (**13**) führt zu den Acetalen von 3-(Trimethylsilyl)- und 3-(Tripropylsilyl)propionaldehyd (**14–16**), die zu den Aldehyden **17** und **18** hydrolysiert werden. Aus **17** werden die Enamine **21–23** gewonnen. — 3-(Triphenylsilyl)-1-propanol (**19**) wird zu 3-(Triphenylsilyl)propionaldehyd (**20**) oxidiert. — Durch Bromierung von **17** mit dem Dioxan-Bromaddukt **24** erhält man 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (**25**).

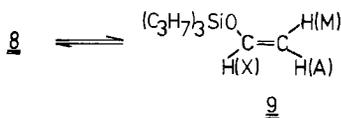
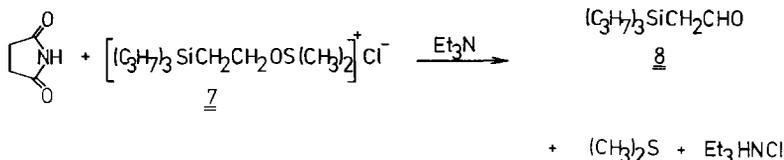
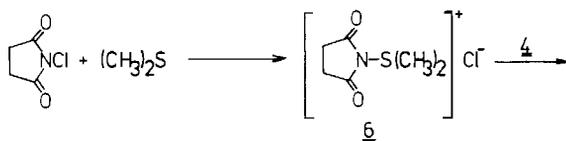
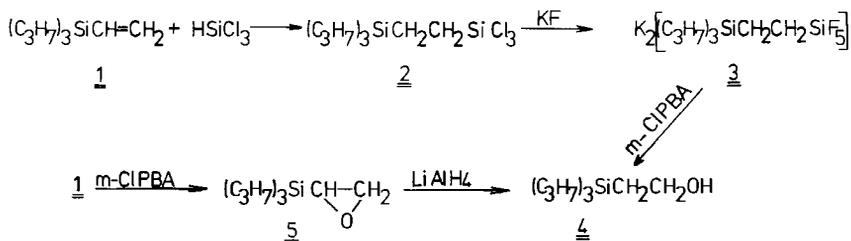
C-Silylated Aldehydes^{1,2)}

By oxidation of 2-(tripropylsilyl)ethanol (**4**) with *N*-chlorosuccinimide 2-(tripropylsilyl)acetaldehyde (**8**) is obtained. By heating **8** is rearranged to tripropylsilyl vinyl ether (**9**). — The silylating hydrogenation of the acrolein acetals **10** and **11** with trimethyl- (**12**) and tripropylsilane (**13**) leads to the acetals of 3-(trimethylsilyl)- and 3-(tripropylsilyl)propionaldehyde (**14–16**), which are hydrolysed to the aldehydes **17** and **18**. From **17** the enamines **21–23** are obtained. — 3-(Triphenylsilyl)-1-propanol (**19**) is oxidized to 3-(triphenylsilyl)propionaldehyde (**20**). — By bromination of **17** with dioxane-bromine adduct **24** 2-bromo-3-(trimethylsilyl)propionaldehyde (**25**) is formed.

Von C-silylierten Aldehyden sind bisher nur wenige bekannt. Während die Synthese des (Triphenylsilyl)acetaldehyds³⁾ schon vor längerer Zeit beschrieben wurde, ist *tert*-Butyl-(dimethylsilyl)acetaldehyd⁴⁾ erst viel später spektroskopisch identifiziert und als Vinylkationenäquivalent präparativ eingesetzt worden. Zur Darstellung des homologen 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyds (**17**), der weitaus stabiler ist als 2-Silylacetaldehyde, existieren dagegen schon einige Verfahren^{5–8)}.

Da im Gegensatz zu anderen siliciumorganischen Verbindungen C-silylierte Aldehyde als Synthone fast noch nicht verwendet wurden, versuchten wir zunächst, 2-(Tripropylsilyl)acetaldehyd (**8**) zu gewinnen. Als Vorstufe hierfür sollte 2-(Tripropylsilyl)ethanol (**4**) eingesetzt werden. Zu dessen Darstellung schien uns Tripropylvinylsilan (**1**) geeignet. Die zur Synthese von Alkoholen vielfach mit Erfolg angewandte Hydroborierung von Alkenen brachte hier keine befriedigenden Ergebnisse, da man aus **1** stets Gemische von α - und β -Hydroxysilanen erhielt. Auch die Hydroxymercurierung⁹⁾ ergab mit **1** nur geringe Ausbeuten an **4**. Erfolgreich war die Übertragung der Methode von *Tamao*, *Kakui* und *Kumada*¹⁰⁾

zur Gewinnung von Alkoholen aus Alkenen. Hierbei setzt man das Vinylsilan **1** mit Trichlorsilan zu Trichlor[2-(tripropylsilyl)ethyl]silan (**2**) um, führt dieses mit Kaliumfluorid in das Organopentafluorosilicat **3** über, das mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CIPBA) zu dem gewünschten Alkohol **4** oxidiert wurde. Als ein noch einfacheres Verfahren zur Darstellung von **4** erwies sich die Hydrierung von (Tripropylsilyl)oxiran (**5**), das aus **1** und *m*-CIPBA zugänglich ist.

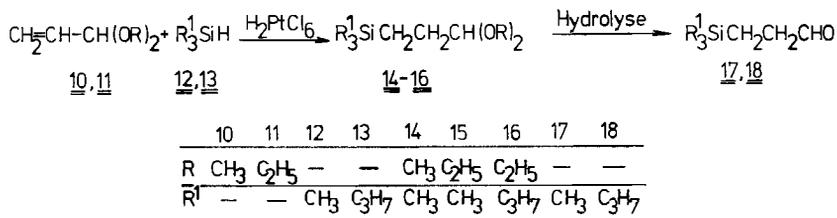


Wegen der Empfindlichkeit von **4** konnten klassische Methoden der Aldehydsynthesen, wie Oxidation mit Dichromat/Schwefelsäure oder Permanganat/Natriumcarbonat nicht angewandt werden. Auch das für säureempfindliche Alkohole beschriebene Oxidationsmittel Pyridiniumdichromat¹¹⁾ erwies sich in unserem Fall als ungeeignet. Zum Ziele führte ein von *Corey* und *Kim*¹²⁾ angegebenes Verfahren, bei dem *N*-Chlorsuccinimid mit Dimethylsulfid zu Dimethylsuccinimid-sulfoniumchlorid (**6**) umgesetzt wird. Dieses reagiert mit dem Silylethanol **4** zu Dimethyl[2-(tripropylsilyl)ethoxy]sulfoniumchlorid (**7**), das durch Einwirkung von Triethylamin den gewünschten 2-(Tripropylsilyl)acetaldehyd (**8**) in 60proz. Ausb. ergab. Dieser zeigte die typische Rotfärbung mit Fuchsin-schwefeliger Säure.

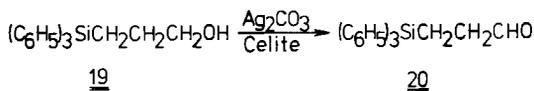
Ebenso wie andere β -Ketosilane eine thermische Isomerisierung zu Enolsilyl-ethern^{13,14)} erleiden, trat auch bei **8** eine thermische Umlagerung zu (Tripropylsilyl)vinylether (**9**) ein, was sich im ¹H-NMR-Spektrum am Verschwinden des

Aldehydprotonen ($\delta = 9.69$; t) sowie des CH_2CHO -Signals ($\delta = 2.28$; d) und Auftreten der Vinylprotonen ($\delta = 3.99, 4.33$ und 6.32) zu erkennen gibt. Nach 18 h war bei 180°C die Umwandlung vollständig (Halbwertszeit bei dieser Temperatur bei 3 h).

Weiterhin wandten wir uns der Synthese von 3-Silylpropionaldehyden zu. Wir fanden, daß sich diese, im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren, leicht durch Hydrosilylierung von Acrolein-dialkylacetalen zu 3-(Trialkylsilyl)propionaldehyd-dialkylacetalen und anschließende Hydrolyse gewinnen lassen. So erhielten wir aus Trimethylsilan (**12**) und Acrolein-dimethyl- (**10**) bzw. -diethylacetal (**11**) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd-dimethyl- (**14**) und -diethylacetal (**15**) und aus Tripropylsilan (**13**) mit **11** 3-(Tripropylsilyl)propionaldehyd-diethylacetal (**16**), die sich zu den Aldehyden **17** und **18** hydrolysieren ließen. Es zeigte sich, daß die Hydrolysegeschwindigkeit beim Übergang vom Dimethyl- (**14**) zum Diethylacetal (**15**) um den Faktor 7–8 stieg und auf diese Weise die Bildung von Nebenprodukten sehr klein gehalten werden konnte. So betragen die Ausbeuten an **17** aus **14** 34 und aus **15** 79%.

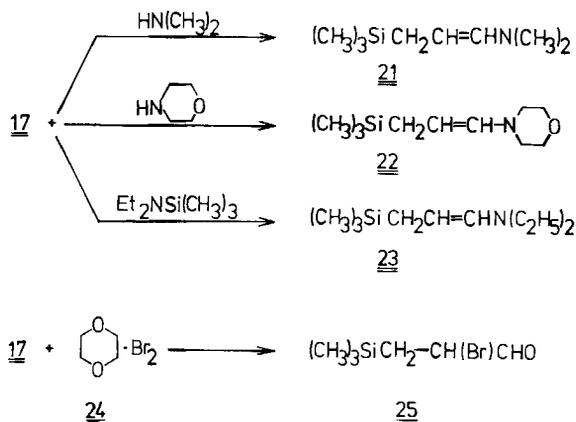


Als weiteren Aldehyd stellten wir noch 3-(Triphenylsilyl)propionaldehyd (**20**) her. Wegen der geringen Aktivität des Triphenylsilans als Hydrosilylierungsmittel¹⁵⁾ kommt zur Synthese dieses Aldehyds die Hydrosilylierung von Acrolein-acetalen nicht in Frage. Man erhielt jedoch **20** durch Dehydrierung von 3-(Triphenylsilyl)-1-propanol (**19**)¹⁶⁾ mittels $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celite}$ -Reagenz¹⁷⁾ in 89proz. Ausb.



Im Hinblick auf die Anwendung dieser C-silylierten Aldehyde und deren Derivate als Synthone stellten wir speziell von **17** das Oxim, Nitril und Phenylhydrazon her. Aus Dimethylamin bzw. Morpholin und **17** gelangten wir zu den Enaminen **21** und **22**. Das Enamin **23** kann in sehr guter Ausbeute erhalten werden, wenn man als Amin Diethyl(trimethylsilyl)amin anwendet.

Bei der Bromierung von **17** war zu befürchten, daß der gewünschte 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (**25**) aufgrund des β -Effektes von β -funktionellen Silanen sofort unter Bromtrimethylsilan-Abspaltung eine Fragmentierung erleidet. Da sich außerdem das Halogenatom in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe befindet, war eine erhöhte Reaktivität der C-Br-Bindung zu erwarten. Durch Anwendung des Dioxan-Bromaddukts¹⁸⁾ (**24**), das ein sehr schonendes Bromierungsmittel ist, gelang es, den gewünschten Aldehyd **25** zu gewinnen.



Wie in einer späteren Arbeit gezeigt wird, bilden diese C-silylierte Aldehyde und insbesondere ihre Derivate wichtige Bausteine für die Synthese von silylierten Heterocyclen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden von Herrn Dr. A. Steigel, die Massenspektren von den Herren Dr. G. Schmidtberg und Dr. N. Lichtenstein aufgenommen, wofür wir herzlich danken.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer, Typ F 521, der Firma Perkin-Elmer. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer XL-100 der Firma Varian; interner Standard Tetramethylsilan; alle Messungen in CDCl_3 . — Massenspektren: Varian MAT Bremen, Modell CH5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen, Modell 5750; 2.50 m Stahlsäulen von 2 mm innerem Durchmesser, gepackt mit Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb W (AWDMCS), 80–100 mesh. — Für die Autoklavenreaktionen wurde ein V4A-Edelstahlautoklav der Firma Roth, Karlsruhe, mit 300 ml Arbeitsvolumen und Feinsilberdichtungen verwendet.

Trichlor[2-(tripropylsilyl)ethyl]silan (**2**): 25.82 g (140 mmol) Tripropylvinylsilan (**1**)¹⁹, 33.90 g (250 mmol) Trichlorsilan und 2 ml 5% Hexachloroplatinsäure enthaltender absol. Isopropylalkohol werden in einem mit Rührfisch versehenen Einschlußrohr unter Argon 4 d im Ölbad unter Rühren auf 80°C erhitzt. Die anschließende Destillation über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen liefert 39.3 g (88%) **2**, Sdp. 87–89°C/0.02 Torr. — ^1H -NMR: $\delta = 0.45\text{--}0.80$ (m; 8H, $3\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2$, SiCH₂), 0.97 (t; 9H, 3CH₃), 1.30 (m; 8H, $3\text{CH}_2\text{CH}_2$, SiCH₂CH₂). — MS (70 eV): $m/e = 275$ (100%, $\text{M}^{++} - \text{C}_3\text{H}_7$), 185 (43, $\text{M}^{++} - \text{SiCl}_3$), 157 (58, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]_3\text{Si}^+$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{Si}_2$ (319.9) Ber. C 41.31 H 7.88 Si 17.56 Gef. C 41.49 H 7.71 Si 17.77

2-(Tripropylsilyl)ethanol (**4**): 16.0 g (50 mmol) **2** werden langsam bei 0°C unter lebhaftem Rühren zu einer Lösung von 50.0 g (860 mmol) Kaliumfluorid in 100 ml Wasser getropft. Das körnig ausfallende Pentafluorosilicat **3** wird abfiltriert und aufeinanderfolgend mit Wasser, Wasser/Ethanol (1:1), Ethanol und Ether gewaschen. Zur Oxidation trägt man 7.74 g (20 mmol) **3** portionsweise in eine Lösung von 5.50 g 75proz. *m*-Chlorperbenzoesäure

(24 mmol) in 70 ml absol. Dimethylformamid ein. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp., wobei die Lösung allmählich homogen wird, nimmt man in 250 ml Ether auf, wäscht einmal mit Wasser, zweimal mit 20proz. NaHSO_3 -Lösung und zweimal mit verd. NaHCO_3 -Lösung. Nach Trocknen der etherischen Phase wird der Ether i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 2.67 g (66%), Sdp. $77^\circ\text{C}/0.03$ Torr, $n_D^{25} = 1.4535$. — IR (Film): 3310 (b; OH), 2950 (CH, aliph.), 740 cm^{-1} (SiC). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.51$ (m; 11H, 3CH_3 ; SiCH_2CH_2), 1.30 (m; 6H, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$), 1.83 (s; 1H, OH), 0.51 (m; 6H, $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.72 (m; 2H, CH_2O).

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (202.2) Ber. C 65.27 H 12.95 Si 13.86 Gef. C 65.09 H 13.02 Si 13.98

(*Tripropylsilyl*)oxiran (**5**): Zu einer Lösung von 35.8 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (176 mmol) in 400 ml absol. Methylenchlorid tropft man unter Rühren 32.5 g (176 mmol) **1**⁹⁾, gelöst in 50 ml absol. Methylenchlorid. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben engt man die Reaktionslösung i. Vak. bei 25°C auf ein Drittel ein. Die ausgefallene *m*-Chlorperbenzoesäure wird abgesaugt, das Filtrat mehrmals mit 5proz. Natronlauge geschüttelt, die organische Phase mit Wasser alkalifrei gewaschen und nach Trocknen das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand ergibt nach Destillation über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen 24.95 g (71%) **5**; Sdp. $64^\circ\text{C}/0.9$ Torr, $n_D^{25} = 1.4481$. — IR (Film): 2950 (CH, aliph.), 1215 (Epoxid), 735 cm^{-1} (SiC). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.48$ – 0.75 (m; 6H, $3\text{CH}_3\text{Si}$), 0.98 (t; 9H, 3CH_3), 1.30–1.73 (m; 6H, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$), 2.14–3.00 (m; 3H, CHCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.5$ (t; CH_2Si), 17.4 (t; CH_3CH_2), 18.5 (q; CH_3), 42.9 (d; CHO), 44.3 (t; CH_2O).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (200.4) Ber. C 65.93 H 12.07 Si 14.02 Gef. C 65.61 H 12.40 Si 13.90

4 aus 5: Zu 11.86 g (312 mmol) LiAlH_4 in 750 ml absol. THF tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 20.04 g (100 mmol) **5** in 180 ml absol. THF und rührt 12 h. Nach Zugabe von 500 ml Ether hydrolysiert man durch Zugabe von einigen Stücken Eis, bis die Gasentwicklung beendet ist. Die entstandene dickflüssige Suspension wird durch Hinzufügen einer Mischung von 60 g Eisessig in 200 ml Wasser homogenisiert. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase ausgeethert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. Na_2CO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die mit Na_2SO_4 getrocknete Lösung wird i. Vak. eingengt und der Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 16.1 g (80%), Sdp. 68 – $70^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $n_D^{25} = 1.4538$. Das IR-Spektrum stimmt mit dem von oben beschriebenem **4** überein.

2-(*Tripropylsilyl*)acetaldehyd (**8**): Zur Suspension von 2.0 g (15 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 50 ml absol. Toluol werden unter Argon bei 0°C durch ein Septum 1.5 ml (20.5 mmol) Dimethylsulfid gegeben. Nach Abkühlen auf -25°C und ständigem Rühren injiziert man anschließend 2.02 g (10 mmol) **4** in 5 ml absol. Toluol, rührt bei dieser Temp. 90 min und injiziert eine Lösung von 1.52 g (15 mmol) absol. Triethylamin (mit CaH_2 getrocknet) in 5 ml absol. Toluol. Anschließend entfernt man das Kühlbad, gießt die Reaktionsmischung in 100 ml Ether, wäscht mit 75 ml Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. destilliert man den Rückstand zweimal über eine Mikrosपालtrohrkolonnen. 1.20 g (60%) farblose Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.4581$, Sdp. $66^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — IR (Film): 2955, 2925 (CH, aliph.), 2710 (CHO), 1705 (CO), 1460 (CH, aliph.), 1205 cm^{-1} (SiC). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.62$ (m; 6H, $3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 0.97 (t; $J = 6.7$ Hz; 9H, 3CH_3), 1.35 (m; 6H, $3\text{CH}_3\text{CH}_2$), 2.28 (d; $J_{\text{AX}} = 4.4$ Hz; 2H, CH_2CHO), 9.69 (t; $J_{\text{AX}} = 4.4$ Hz; 1H, CHO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (200.4) C 65.93 H 12.07 Gef. C 65.85 H 12.14

(*Tripropylsilyl*)vinylether (**9**): **8** wird im geschlossenen NMR-Röhrchen 18 h auf 180°C erhitzt und dabei zu **9** umgelagert. — $^1\text{H-NMR}$ (Cyclosilan- d_{18} ²⁰⁾: $\delta = 0.61$ (m; 6H,

3 CH₂Si), 0.97 (t; *J* = 7.0 Hz; 9H, 3CH₃), 1.36 (m; 6H, 3CH₃CH₂), 3.99 (dd, *J*_{AM} = 0.6, *J*_{AX} = 5.8 Hz; 1H, H_A), 4.33 (dd, *J*_{AM} = 0.6, *J*_{MX} = 13.6 Hz; 1H, H_M), 6.32 (dd, *J*_{AX} = 5.8, *J*_{MX} = 13.6 Hz; 1H, H_X).

3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd-dimethyl- (14) und -diethylacetal (15): In einen auf -30°C vorgekühlten und mit Argon gespülten Stahlautoklaven gibt man 58.80 g (765 mmol) Trimethylsilan (12), 76.60 g (750 mmol) Acrolein-dimethylacetal (10) bzw. 97.50 g (750 mmol) Acrolein-diethylacetal (11) sowie 1 ml einer 5proz. Isopropylalkohol-Lösung von Hexachloroplatinsäure, bringt den Druck durch Einleiten von Argon auf 15 at und erhitzt 3 d unter Rühren im Ölbad auf 115°C. Nach beendeter Reaktion wird der Inhalt über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert.

14: Ausb. 92.0 g (70%), Sdp. 81–82°C/32 Torr, *n*_D²⁰ = 1.4163. – IR (Film): 2945 (CH, aliph.), 1248 (SiMe₃), 1125 cm⁻¹ (COC, Acetal). – ¹H-NMR: δ = 0.00 (s; 9H, SiMe₃), 0.50 (m; 2H, SiCH₂), 1.57 (m; 2H, SiCH₂CH₂), 3.30 (s; 6H, 2OCH₃), 4.29 (t; *J* = 6 Hz; 1H, CH). – MS (70 eV): *m/e* = 145 (13%, M⁺ – OCH₃), 103 (17, M⁺ – SiMe₃), 75 [100, CH(OCH₃)₂⁺], 73 (54, SiMe₃⁺).

C₈H₂₀O₂Si (176.3) Ber. C 54.49 H 11.43 Gef. C 54.75 H 11.66

15: Ausb. 132.6 g (86%), Sdp. 85°C/14 Torr, *n*_D²⁵ = 1.4158. – IR (Film): 2970 (CH, aliph.), 1245 (SiMe₃), 1120 cm⁻¹ (COC, Acetal). – ¹H-NMR: δ = 0.00 (s; 9H, SiMe₃), 0.52 (m; 2H, SiCH₂), 1.20 (t; *J* = 7.5 Hz; 6H, 2OCH₂CH₃), 1.58 (m; 2H, SiCH₂CH₂), 3.58 (m; 4H, 2OCH₂), 4.41 (t; *J* = 5.5 Hz; 1H, CH). – MS (70 eV): *m/e* = 159 (28%; M⁺ – OEt), 103 (100, CHO₂Et⁺), 73 (64, SiMe₃⁺).

C₁₀H₂₄O₂Si (204.4) Ber. C 58.77 H 11.84 Gef. C 58.60 H 11.93

3-(Tripropylsilyl)propionaldehyd-diethylacetal (16): Wie vorstehend beschrieben, werden 26.0 g (200 mmol) 11, 31.67 g (200 mmol) Tripropylsilan (13) und 1 ml einer 5proz. Isopropylalkohol-Lösung von Hexachloroplatinsäure im Autoklaven 3 d bei 110°C erhitzt und anschließend das Reaktionsprodukt destilliert. Ausb. 33.0 g (57%), Sdp. 122°C/2 Torr, *n*_D²⁵ = 1.4395. – ¹H-NMR: δ = 0.40–0.66 (m; 8H, SiCH₂), 0.95 (t; *J* = 6.7 Hz; 9H, 3CH₃CH₂CH₂Si), 1.20–1.80 (m; 8H, 3CH₃CH₂CH₂Si und SiCH₂CH₂CH), 1.21 (t; *J* = 7.0 Hz; 6H, 2OCH₂CH₃), 3.57 (m; 4H, 2OCH₂), 4.39 (t; *J* = 5.9 Hz; 1H, CH). – MS (70 eV): *m/e* = 243 (9%, M⁺ – OEt), 157 (30, (C₃H₇)₃Si⁺), 103 (100, CH(OEt)₂).

C₁₆H₃₆O₂Si (288.6) Ber. C 66.60 H 12.58 Gef. C 66.89 H 12.58

3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (17): 138.0 g (675 mmol) des Acetals 15 werden in 250 ml Wasser mit 1 ml konz. Salzsäure und 1 ml einer handelsüblichen Detergentienlösung versetzt und unter kräftigem Rühren 3 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in 1.25 l gesättigte Natriumchloridlösung, schüttelt kräftig durch, trennt die organische Phase ab und ethert die wäßrige Phase noch einmal aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 69.5 g (79%), Sdp. 61°C/35 Torr (Lit.⁸) 58°C/30 Torr), *n*_D²⁰ = 1.4198 (Lit.⁶) 1.4258).

3-(Tripropylsilyl)propionaldehyd (18): 28.8 g (100 mmol) 16 werden wie vorstehend hydrolysiert. Ausb. 13.91 g (65%), Sdp. 119°C/8 Torr, *n*_D²⁵ = 1.4492. – ¹H-NMR: δ = 0.56 (m; 6H, 3CH₃CH₂CH₂Si), 0.77 (m; 2H, SiCH₂CH₂CHO), 0.96 (t; *J* = 6.7 Hz; 9H, 3CH₃), 1.33 (m; 6H, 3CH₃CH₂), 2.38 (m; 2H, CH₂CHO), 9.75 (t; *J* = 2 Hz; 1H, CHO).

C₁₂H₂₆O₂Si (214.4) Ber. C 67.22 H 12.22 Si 13.10 Gef. C 67.04 H 12.34 Si 13.21

3-(Triphenylsilyl)-1-propanol (19): In einen mit Argon gefüllten Kolben, der 12.02 g (40 mmol) Allyltriphenylsilan, gelöst in 10 ml absol. Ether und 30 ml absol. THF, enthält, injiziert man durch ein Septum 2.10 ml (21 mmol) 10 M Boran-Dimethylsulfid-Komplex. Die Injektion wird so dosiert, daß die Temp. des Reaktionsgemisches 10°C nicht übersteigt. Nach 12 h Rühren werden je 15 ml Ethanol und Methanol und anschließend unter Kühlung 6 ml 3 N NaOH und 5.50 ml 30proz. Wasserstoffperoxid hinzugefügt. Zur Homogenisierung gibt man weitere 10 ml Methanol zu, kocht 1 h unter Rückfluß, gießt das abgekühlte Gemisch in 50 ml Wasser und schüttelt nach Abtrennen der organischen Phase mit Acetonitril/Ether aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert das Rohprodukt bereits aus. Ausb. 11.4 g (90%), Schmp. 139–140°C (Ethanol) (Lit.¹⁶) 135–137°C, auf anderem Weg hergestellt. — IR (KBr): 3280 (OH), 2938 (CH, aliph.), 1429 cm⁻¹ (Si(C₆H₅)₃).

3-(Triphenylsilyl)propionaldehyd (20): Man suspendiert 40 g trockenes Silbercarbonat/Celite-Reagenz¹⁷) in 420 ml absol. Benzol, fügt eine Suspension von 11.06 g (34.7 mmol) **19** in 50 ml Benzol hinzu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach Erkalten und Filtrieren wird das Benzol i. Vak. entfernt und der weiße kristalline Rückstand umkristallisiert. Ausb. 9.80 g (89%), Schmp. 94–95°C (Toluol). — IR (KBr): 2910 (CH, aliph.), 2800 (CHO), 1710 (CO), 1580, 1480 (C₆H₅), 1425 cm⁻¹ (Si(C₆H₅)₃). — ¹H-NMR: δ = 1.67 (m; 2H, SiCH₂), 2.53 (m; 2H, CH₂CHO), 7.25–7.65 (m; 15H, 3 C₆H₅), 9.71 (s; b; 1H, CHO).

C₂₁H₂₀OSi (316.5) Ber. C 79.70 H 6.37 Gef. C 79.81 H 6.43

Oxim von 17: Zu 2.78 g (40 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 2.50 g Natriumacetat in 20 ml Wasser fügt man eine Lösung von 3.92 g (30 mmol) **17** in 25 ml Ethanol, rührt 30 min und gibt anschließend 4.5 g festes Natriumhydrogencarbonat zu. Nach beendeter CO₂-Entwicklung und Zugabe von 20 ml Ether wird die organische Phase abgetrennt, die wäßrige noch dreimal ausgeethert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 3.91 g (90%), Sdp. 96–97°C/15 Torr, *n*_D²⁰ = 1.4502 (Gemisch aus *E*- und *Z*-Isomeren). — IR (Film): 3250 (OH), 2975 und 2900 (CH, aliph.), 1655 (C=N), 1250 (SiMe₃), 840 cm⁻¹ (SiCH₃). — ¹³C-NMR: δ = -1.8 und -1.9 (jeweils q; *E* und *Z*, SiMe₃), 12.9 und 13.6 (jeweils t; *E* und *Z*, CH₂SiMe₃), 19.4 (t; *Z*, CH₂CH₂SiMe₃), 24.1 (t; *E*, CH₂CH₂SiMe₃), 153.5 und 154.3 (jeweils d; *E* und *Z*, CH=NOH).

C₆H₁₅NOSi (145.3) Ber. C 49.61 H 10.41 N 9.64 Gef. C 49.78 H 10.52 N 9.53

3-(Trimethylsilyl)propionitril: In 400 ml absol. Chloroform werden 22.20 g (200 mmol) SeO₂²¹) und 29.10 g (200 mmol) des Oxims von **17** 3 h gerührt, wobei schon nach wenigen min die rote Farbe des elementaren Selens sichtbar wird. Gegen Ende der Reaktion gibt man 20 g wasserfreies CaCl₂ hinzu, filtriert, zieht das Chloroform i. Vak. ab und destilliert den Rückstand. Ausb. 21.0 g (82%), Sdp. 64°C/16 Torr (Lit.²²) 72°C/23 Torr, auf andere Weise gewonnen). — IR (Film): 2950, 2892 (CH, aliph.), 2240 (CN), 1242 (SiMe₃), 830 cm⁻¹ (SiMe₃).

Phenylhydrazon von 17: 31.26 g (240 mmol) **17** werden in einer Mischung von 25 ml Methanol und 20 ml Wasser gelöst, 2 ml Eisessig zugegeben und 26.0 g (240 mmol) Phenylhydrazin unter Rühren hinzugefügt. Nach 12 h zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und fraktioniert über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen. Ausb. 48.66 g (92%), Sdp. 107–110°C/0.04 Torr, *n*_D²⁵ = 1.5437 (Gemisch aus *E*- und *Z*-Isomeren). — ¹³C-NMR: δ = -1.8 (q; *Z*, SiMe₃), -1.7 (q; *E*, SiMe₃), 13.0 (t; *Z*, CH₂SiMe₃), 13.8 (t; *E*, CH₂SiMe₃), 20.4 (t; *Z*, CH₂CH₂SiMe₃), 26.7 (t; *E*, CH₂CH₂SiMe₃), 112.3 (d; *E*, *o*-C), 112.8 (d; *Z*, *o*-C), 119.1 (d;

E, *p*-C), 119.9 (d; *Z*, *p*-C), 128.9 (d; *E* und *Z*, *m*-C), 143.3 (d; *E* und *Z*, CH=N), 145.1 (s; *Z*, *i*-C), 145.3 (s; *E*, *i*-C).

C₁₂H₂₀N₂ (220.4) Ber. C 65.40 H 9.15 N 12.71 Gef. C 65.17 H 9.01 N 12.84

N,N-Dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen-1-amin (**21**): Zu einer Suspension von 50 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 200 ml absol. Methylenchlorid fügt man bei -10°C 56.4 g (1.25 mol) flüssiges Dimethylamin (gewonnen durch Entwässern einer wäßrigen Dimethylaminlösung mit KOH) und tropft unter Rühren 65.13 g (500 mmol) **17** so zu, daß die Temp. des Reaktionsgemisches 0°C nicht übersteigt. Anschließend wird noch 5 h bei Raumtemp. gerührt, das K₂CO₃ unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und das Methylenchlorid über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Durch 45 min Erhitzen des Rückstandes auf 110°C (Badtemp.) wird das primär gebildete Aminoal in das Enamin übergeführt. Nach Zufügen von 200 mg CaH₂ wird das Enamin i. Vak. destilliert. Ausb. 48.0 g (61%), Sdp. 85°C/50 Torr, $n_D^{20} = 1.4494$. — IR (Film): 2950 (CH, aliph.), 1645 (C=C), 1245, 838 cm⁻¹ (SiMe₃). — ¹H-NMR: δ = -0.01 (s; 9H, SiMe₃), 1.33 (d, J_{AM} = 8.0; J_{AX} = 1.0 Hz; 2H, SiCH₂), 2.51 (s; 6H, NMe₂), 4.20 (dt, J_{MA} = 8.0, J_{MX} = 13.6 Hz; 1H, CH₂CH=CH), 5.77 (dt, J_{XM} = 13.6; J_{AX} = 1.0 Hz; 1H, CH=CHN). — MS (70 eV): *m/e* = 157 (53%, M⁺), 142 (42, M⁺ - 15), 84 (100, M⁺ - SiMe₃), 73 (52, SiMe₃⁺).

C₈H₁₉NSi (157.3) Ber. C 61.07 H 12.17 N 8.90 Gef. C 60.91 H 12.24 N 9.12

4-[3-(Trimethylsilyl)-1-propenyl]morpholin (**22**): Zur Lösung von 38.0 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 73.60 g (845 mmol) Morpholin in 50 ml absol. Pentan werden bei -10°C langsam 50.0 g (384 mmol) **17** getropft, so daß die Temp. 0°C nicht übersteigt. Nach 1 h Rühren bei 0°C und einer weiteren h bei Raumtemp. wird vom K₂CO₃ abfiltriert und das Pentan i. Vak. abgezogen. Anschließend thermolysiert man das Aminoal bei 80–100°C und reguliert den Druck so, daß das Morpholin bei etwa 50°C übergeht. Dann destilliert man das entstandene Enamin **22** über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 56.3 g (80%), Sdp. 94–95°C/3 Torr, $n_D^{25} = 1.4761$. — IR (Film): 2950 (CH, aliph.), 1640 (C=C), 1250, 840 cm⁻¹ (SiMe₃). — ¹H-NMR: δ = 0.01 (s; 9H, SiMe₃), 1.34 (dd, J_{Allyl} = 1.2; J_{AM} = 8.0 Hz; 2H, SiCH₂), 2.68–2.82 (m; 4H, NCH₂), 3.68–3.80 (m; 4H, OCH₂), 4.47 (dt; J_{AM} = 8.0; J_{MX} = 13.8 Hz; 1H, SiCH₂CH), 5.71 (d, J_{MX} = 13.8 Hz; 1H, CH=CHN).

C₁₀H₂₁NOSi (199.4) Ber. C 60.24 H 10.62 N 7.03 Si 14.08
Gef. C 60.08 H 10.63 N 6.94 Si 14.07

N,N-Diethyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen-1-amin (**23**): Eine Lösung von 12.84 g (98.6 mmol) **17** in 43.0 g (296 mmol) Diethyl(trimethylsilyl)amin wird mit 0.35 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt, wobei nach kräftigem Schütteln die Säure in Lösung geht und sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Nach 12 h Stehenlassen bei Raumtemp. wird filtriert und das Filtrat anschließend fraktioniert. Ausb. 16.0 g (88%), Sdp. 93–94°C/24 Torr, $n_D^{20} = 1.4535$. — IR (Film): 2965 (CH, aliph.), 1645 (C=C), 1248 cm⁻¹ (SiMe₃). — ¹H-NMR: δ = -0.02 (s; 9H, SiMe₃), 1.02 (t, J = 7.0 Hz; 6H, Et-CH₃), 1.31 (dd, J_{AM} = 7.7, J_{AX} = 1.1 Hz; 2H, SiCH₂), 2.90 (q, J = 7.0 Hz; 4H, NCH₂), 4.17 (dt, J_{AM} = 7.7, J_{MX} = 13.7 Hz; 1H, CH₂CH=C), 5.72 (dt, J_{MX} = 13.7, J_{AX} = 1.1 Hz; 1H, HC=CHN). — MS (70 eV): *m/e* = 185 (24%, M⁺), 170 (7, M⁺ - CH₃), 112 (100, M⁺ - SiMe₃), 73 (63, SiMe₃⁺).

C₁₀H₂₃NSi (185.4) Ber. C 64.79 H 12.51 N 7.56 Gef. C 64.67 H 12.66 N 7.60

2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (**25**): Die Lösung von 78.16 g (600 mmol) **17** in 150 ml absol. Ether wird auf 0°C abgekühlt und eine äquimolare konz. Lösung des Dioxan-Bromaddukts¹⁸⁾ (**24**) in absol. Ether zugefügt, wobei die Temp. 10°C nicht übersteigen darf. Es wird solange gerührt, bis die braune Farbe des Broms verschwunden ist. Anschließend

wäscht man mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser. (Infolge der Instabilität des Produktes empfiehlt es sich sehr rasch zu arbeiten.) Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird der Ether i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 79.5 g (63%), Sdp. $56^\circ\text{C}/4$ Torr, $n_D^{20} = 1.4748$. — IR (Film): 2948 (CH, aliph.), 1725 (CO), 1252, 845 cm^{-1} (SiMe_3); — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.11$ (s; 9H, SiMe_3), 1.38 (dd, $J_{\text{AB}} = 14.9$, $J_{\text{AM}} = 7.2$ Hz; 1H, SiCH_AH_B), 1.68 (dd, $J_{\text{AB}} = 14.9$, $J_{\text{BM}} = 9.0$ Hz; 1H, SiCH_AH_B), 4.45 (ddd, $J_{\text{AM}} = 7.2$, $J_{\text{BM}} = 9.0$; $J_{\text{MX}} = 3.5$ Hz; 1H, CHBr), 9.38 (d, $J_{\text{MX}} = 3.5$ Hz; 1H, CHO).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrOSi}$ (209.2) Ber. C 34.45 H 6.26 Gef. C 34.84 H 6.35

- ¹⁾ LXXXVI. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen; LXXXV. Mittel.: B. V. Burger, L. Birkofer, H. Dickopp und G. Schmidtberg, *South Afr. J. Chem.* **37**, 42 (1984).
- ²⁾ Aus der Dissertation W. Quittmann, Univ. Düsseldorf 1983.
- ³⁾ J. J. Eisch und J. T. Trainor, *J. Org. Chem.* **28**, 2870 (1963).
- ⁴⁾ P. F. Hudrlik und A. K. Kulkarni, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6251 (1981).
- ⁵⁾ J. Dunoguès, A. Ekouya, N. Duffaut und R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **66**, C 36 (1974).
- ⁶⁾ C. A. Burkhard und D. T. Hurd, *J. Org. Chem.* **17**, 1107 (1952).
- ⁷⁾ G. V. Golodnikov und A. A. Khalutina, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 2302 (1962) [*Chem. Abstr.* **58**, 7963 g (1963)].
- ⁸⁾ J. P. Picard, A. Ekouya, J. Dunoguès, N. Duffaut und R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **93**, 51 (1975).
- ⁹⁾ D. Seyferth und N. Kahlen, *Z. Naturforsch., Teil B* **14**, 137 (1959).
- ¹⁰⁾ K. Tamao, T. Kakui und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2268 (1978).
- ¹¹⁾ E. J. Corey und G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 399.
- ¹²⁾ E. J. Corey und C. U. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7586 (1972).
- ¹³⁾ A. G. Brook, D. M. MacRae und A. R. Bassindale, *J. Organomet. Chem.* **86**, 185 (engl.) (1975) [*Chem. Abstr.* **82**, 154922g (1975)].
- ¹⁴⁾ Yu. I. Baukov und J. F. Lutsenko, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **6**, 355 (1970).
- ¹⁵⁾ E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomerantseva und M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem., Libr.* **5**, 1 (1977).
- ¹⁶⁾ D. Wittenberg, D. Aoki und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5933 (1958).
- ¹⁷⁾ A. McKillop und D. W. Young, *Synthesis* **1979**, 401.
- ¹⁸⁾ J. D. Billimoria und N. F. MacLagan, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3257.
- ¹⁹⁾ R. Nagel und H. W. Post, *J. Org. Chem.* **17**, 1379 (1952).
- ²⁰⁾ H. Pohl und M. Eckle, *Angew. Chem.* **81**, 394 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 380 (1969).
- ²¹⁾ G. Sosnovsky und J. A. Krogh, *Synthesis* **1978**, 703.
- ²²⁾ G. A. Shvekhgeimer und A. P. Kryuchkova, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 1852 (1966) [*Chem. Abstr.* **66**, 65574x (1967)].

[241/84]