

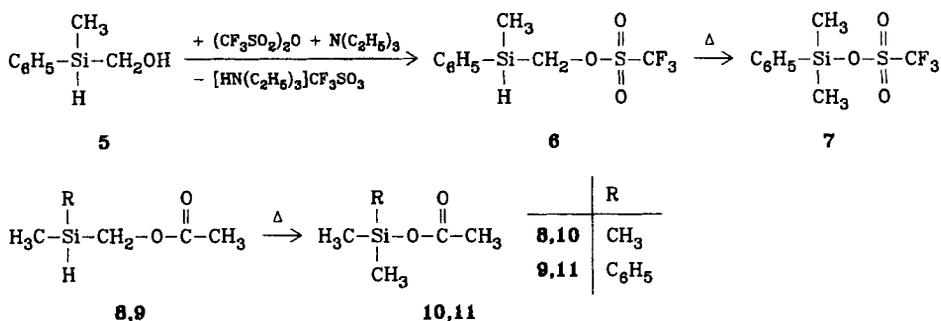


hydrolysieren läßt, während diese Funktion unter neutralen und insbesondere unter sauren Bedingungen gegen Wasser bemerkenswert stabil ist. Die reine Substanz ist bei  $-20^{\circ}\text{C}$  im geschlossenen Kolben viele Monate lagerbeständig, unterliegt jedoch bei Raumtemperatur einer sehr langsamen (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  $80^{\circ}\text{C}$  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  $80^{\circ}\text{C}$  eine praktisch quantitative Umwandlung von **2** in **3** möglich ist.

Diese neue *in situ*-Darstellung von **3** ist von den bisher bekannten<sup>2-7</sup>) 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.<sup>8</sup>) 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  $80^{\circ}\text{C}$ , 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**<sup>9</sup>).

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  $80^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Das Silan **6** ist durch Umsetzung von (Hydroxymethyl)methylphenylsilan<sup>8</sup>) (**5**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugänglich. Die hierbei entstehende Trifluormethansulfonsäure führt zu einer raschen Spaltung der Si–C-Bindung der Si– $\text{C}_6\text{H}_5$ -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 untersucht<sup>10</sup>); auch [(Diorganylsilyl)methyl]ester der Kohlensäure<sup>11</sup>) und Phosphorsäure<sup>12</sup>) unterliegen einer analogen Umlagerung. Beim Vergleich der Verbindungen **2**, **6**, **8** und **9** fällt auf, daß die Trifluormethansulfonate **2** und **6** sich unter wesentlich milderen 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.<sup>10</sup>). 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). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400.1 MHz): WM-400-Gerät (Fa. Bruker). – <sup>13</sup>C-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 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt (R-24B-Gerät, 60 MHz, Fa. Hitachi-Perkin-Elmer).

(Hydroxymethyl)dimethylsilan (**1**) und (Hydroxymethyl)methylphenylsilan (**5**) wurden gemäß Lit.<sup>8</sup> 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 MgSO<sub>4</sub> 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,  $n_D^{20} = 1.375$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.10 (d, *J* = 3.7 Hz; 6H, SiCH<sub>3</sub>), 3.94 (sept, *J*(t) = 2.4 Hz, *J*(sept) = 3.7 Hz; 1H, SiH), 4.13 (d, *J* = 2.4 Hz; 2H, SiCH<sub>2</sub>O). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –7.1 (q; SiCH<sub>3</sub>), 69.5 (t; SiCH<sub>2</sub>O), 118.9 (q, *J*<sub>CF</sub> = 320 Hz; SCF<sub>3</sub>). – IR (Film): 2150 cm<sup>-1</sup> (Si–H). – MS: *m/z* = 221 (3%, M<sup>+</sup> – H), 59 (100%, M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>OS(O)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SSi (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.<sup>5</sup>: Sdp. 40°C/11 Torr) ergab 1.9 g (95%) einer farblosen Flüssigkeit, deren Eigenschaften mit denen einer authentischen Probe von **3** übereinstimmten. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.50 (s; 9H, SiCH<sub>3</sub>; in Übereinstimmung mit Angaben in Lit.<sup>3,5</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –0.1 (q; SiCH<sub>3</sub>), 137.7 (q, *J*<sub>CF</sub> = 324 Hz; SCF<sub>3</sub>).

[(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  $\text{CCl}_4$ -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:  $n_D^{20} = 1.462$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.37$  (d,  $J = 3.8$  Hz; 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.24 ( $\delta_B$ ) und 4.28 ( $\delta_A$ ) (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; 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{O}$ ), 4.43 (Zentrum eines m; 1 H,  $\text{SiH}$ ), 7.2–7.4 (m; 5 H,  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ). — IR (Film):  $2150\text{ cm}^{-1}$  (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  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Die sich anschließende Kugelrohrdestillation ( $50\text{--}90^\circ\text{C}/0.03$  Torr) lieferte 1.9 g (95%) einer farblosen Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.61$  (s; 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 7.3–7.5 (m; 5 H,  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$  (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 Feuchtigkeitsschluss in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Jeweils 10 Proben von jeder Verbindung wurden unterschiedlich lange auf  $80^\circ\text{C}$  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**:  $k = 1.1 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ ).

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> D. Häbich und F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755.

<sup>3)</sup> T. Morita, Y. Okamoto und H. Sakurai, *Synthesis* **1981**, 745.

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

<sup>5)</sup> M. Demuth und G. Mikhail, *Synthesis* **1982**, 827.

<sup>6)</sup> M. Ballester und A. L. Palomo, *Synthesis* **1983**, 571.

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

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

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

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

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

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

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