

Über den Umsatz von Säurederivaten und Halogensilanen  
mit Alkalimetallen. I

## Die Synthese symmetrischer Bis-[trialkylsiloxy]-alkene

Von KLAUS RÜHLMANN und SIEGFRIED POREDDA<sup>1)</sup>

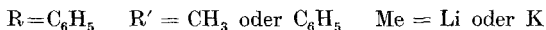
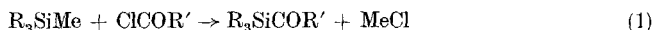
*Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Es wird die Darstellung von symmetrischen Bis-[trialkylsiloxy]-alkenen aus Säurechloriden oder -estern, Trialkylhalogensilanen und Alkalimetallen beschrieben. Der Bildungsmechanismus der Bis-siloxy-alkene wird diskutiert und ihre Struktur durch Spaltreaktionen und unabhängige Synthesen bewiesen.

---

Von Brook<sup>2)</sup> wurde 1957 erstmalig ein  $\alpha$ -Silylketon durch Verseifung des Triphenyl- $\alpha,\alpha$ -dibrombenzylsilans erhalten. GILMAN<sup>3)</sup> und BROOK<sup>2)</sup> fanden, daß  $\alpha$ -Silylketone auch durch den Umsatz von Triphenylsilylmetallverbindungen mit Säurehalogeniden dargestellt werden können.



Beide Verfahren stellen präparativ hohe Anforderungen, die Ausbeuten des letztgenannten sind zudem gering.

In der Hoffnung, einen neuen Syntheseweg für die interessanten  $\alpha$ -Silylketone zu finden, wurde die gemeinsame Einwirkung von Säurechloriden und Halogensilanen auf Alkalimetalle untersucht. Der Verlauf dieser Reaktion wird durch die relative Reaktionsbereitschaft der beiden Halogenverbindungen gegenüber dem Alkalimetall bestimmt. Silylketone können nur entstehen, wenn der Angriff des Alkalimetalls am Chlor-silan beginnt. Ein Angriff dieser Art scheint möglich, denn Triphenyl-

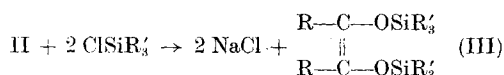
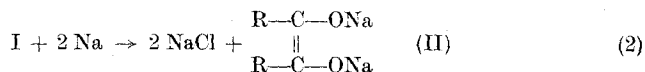
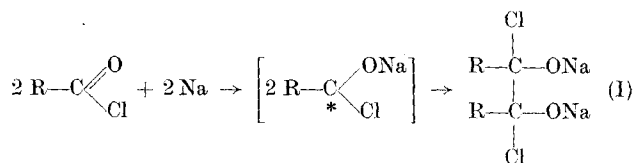
<sup>1)</sup> Vgl. Diplomarbeit S. POREDDA, Halle 1959.

<sup>2)</sup> A. G. BROOK, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4373 (1957).

<sup>3)</sup> D. WITTENBERG u. H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4529 (1958); H. GILMAN u. D. J. PETERSON, J. org. Chemistry **23**, 1895 (1958).

chlorsilan wird durch K<sup>4)</sup> und Li<sup>5)</sup> unter Bildung der Triphenylsilylmetallverbindungen gespalten. Triäthyl- und Trimethylchlorsilan allerdings geben bei der Einwirkung von Alkalimetallen Disilane<sup>6)</sup> oder überhaupt keine Reaktion<sup>7)</sup>. Hingegen ist bekannt<sup>8)</sup>, daß Säurehalogenide ebenso wie die Ester mit Alkalimetallen nach einem von KHARASCH<sup>9)</sup> gefundenen Mechanismus zu Mono- und Diestern der symmetrischen Endiole reagieren.

Die Umsetzung der Chlorsilane und Säurechloride mit Alkalimetallen folgt diesem Weg, denn unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen entstanden stets die Silylester der Endiole (III).



Selbst bei der Verwendung von Triphenylchlorsilan und Trimethylbromsilan verlief die Reaktion in gleicher Weise.

Die Bis-[trialkylsiloxy]-alkene konnten auch durch die Umsetzung der entsprechenden Säureester mit Na und Chlorsilanen erhalten werden. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der gewonnenen Verbindungen zusammengestellt.

Die Annahme, daß die Reaktion zunächst von der Anwesenheit des Chlorsilans unbeeinflusst wie eine gewöhnliche Acyloinkondensation abläuft, wird durch die Isolierung von Aldehyden und Diketonen als Nebenprodukte bestätigt. Sowohl Aldehyde<sup>9)</sup> als auch Diketone<sup>9)10)</sup> entstehen ganz regelmäßig bei Acyloinkondensationen. Die verhältnismäßig großen Mengen Hexaalkyldisiloxan, die ebenfalls isoliert wurden, werden wahrscheinlich aus dem Chlorsilan und Wasser, das bei Aldolkondensationen

<sup>4)</sup> H. GILMAN u. T. C. WU, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4031 (1951).

<sup>5)</sup> H. GILMAN, D. J. PETERSON u. D. WITTENBERG, Chem. and Ind. **1958**, 1479.

<sup>6)</sup> CH. A. KRAUS u. W. K. NELSON, J. Amer. chem. Soc. **56**, 195 (1934); H. GILMAN, R. H. INGHAM u. A. G. SMITH, J. org. Chemistry **18**, 1743 (1943).

<sup>7)</sup> M. P. BROWN u. G. W. A. FOWLES, J. chem. Soc. (London) **1958**, 2811.

<sup>8)</sup> N. O. V. SONNATG, Chem. Reviews **52**, 369 (1953); A. W. RALSTON u. W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1019 (1939).

<sup>9)</sup> M. S. KHARASCH, E. STERNFELD u. F. R. MAYO, J. org. Chemistry **5**, 362 (1940).

<sup>10)</sup> J. M. SNELL u. S. M. McELVAIN, J. Amer. chem. Soc. **53**, 750 (1931).

Tabelle 1

Verbindung	Darstellungsweise	Kp. <sub>12-13</sub>	Ausb.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Molrefrakt.	
						ber.	gef.
2,3-Bis-[trimethylsiloxy]-buten-(2)	I	69-70	11%	(1,4253)	(0,8664)	68,74	(68,65)
	II	69-70,5	65%	1,4191	0,8580		68,48
3,4-Bis-[trimethylsiloxy]-hexen-(3)	I	85-87	15%	(1,4303)	(0,8627)	78,00	(78,06)
	II	85-87	63%	1,4271	0,8573		78,02
3-Trimethylsiloxyhexan-4-on	I	68-70	13%	(1,4175)	(0,8739)	54,19	(54,27)
	IV	68-69	77%	1,4150	0,8721		54,09
4,5-Bis-[trimethylsiloxy]-octen-(4)	I	106-108	16%	(1,4335)	(0,8607)	87,26	(87,24)
	II	106-108	61%	1,4308	0,8561		87,23
4,5-Bis-[triphenylsiloxy]-octen-(4)	II	280-290*	45%				
5,6-Bis-[trimethylsiloxy]-decen-(5)	I	127-129	17%	(1,4359)	(0,8559)	96,52	(96,71)
	II	126,5-128	64%	1,4358	0,8557		96,71
1,2-Diphenyl-1,2-bis-[trimethylsiloxy]-äthen	III						
		a	109,5-110**	12%			
	b	142-143,5*	62%				

I aus Säurechlorid, Chlorsilan und Na hergestellt. Die Verbindungen sind nicht analysenrein, da die Nebenprodukte nicht restlos abgetrennt werden konnten. Die physikalischen Daten wurden daher in Klammern gesetzt.

II aus Säureester, Chlorsilan und Na gewonnen. Die Substanzen sind analysenrein, die theoretisch möglichen Stereoisomeren jedoch nicht getrennt.

III aus Stilbendiol-Kalium und Chlorsilan gewonnen. Die Formen a und b sind cis-trans-Isomere. Eine Zuordnung wurde nicht getroffen.

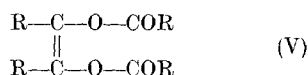
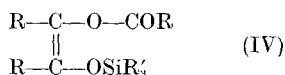
IV aus Propionoin und Chlorsilan gewonnen.

\* Diese Siedepunkte wurden bei 2 Torr bestimmt.

\*\* Schmp.

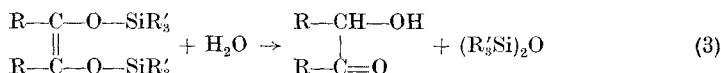
frei wird, gebildet. Bei einem Ansatz mit Propionylchlorid wurde neben dem Bis-siloxy-alken auch die Monosiloxyverbindung isoliert.

Die höhersiedenden Anteile der Reaktionsprodukte aus Säurechloriden und Chlorsilanen enthalten die gemischten Silyl-carboxyl-ester (IV) und die Dicarboxylester (V) der Endiole<sup>8)</sup>.

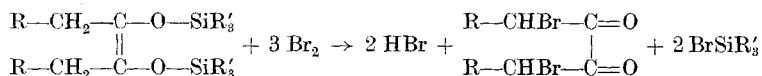


Diese Verbindungen konnten jedoch wegen ihrer geringen Menge und der geringen Siedepunktsdifferenzen nicht sauber getrennt werden.

Die Bis-siloxy-alkene sind gegenüber Wasser und verdünnten Laugen recht stabil. Erst bei längerem Kochen tritt Spaltung in Acyloin und Disiloxan ein. In alkoholischer KOH werden sie jedoch momentan entsprechend Gl. 3 hydrolysiert.



Mit Alkoholen allein tritt eine solvolytische Spaltung ein, die zu Acyloin und Alkoxyasilan führt. Versuche, die Doppelbindung der Bis-siloxy-alkene mit Brom nachzuweisen, führten ebenfalls zur Spaltung. Als Spaltprodukte entstanden bei aliphatischen Endiolen Bromsilane und die  $\alpha, \alpha'$ -Dibromdiketone.



Die Bromaddition an das Bis-siloxy-stilben führte zu Benzil und Bromsilan.

Ebenfalls oxydativ wurden alle Bis-siloxy-alkene beim Kochen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in alkoholischer Phosphorsäure<sup>11)</sup> gespalten. Beim Abkühlen der Reaktionsgemische kristallisierten die Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone der Diketone aus.

Es erscheint notwendig, darauf hinzuweisen, daß alle Bis-siloxy-alkene in zwei stereoisomeren Formen entstehen sollten. Eine Trennung der cis-trans-Isomeren konnte nur beim 1,2-Diphenyl-1,2-bis-[trimethylsiloxy]-äthen erreicht werden, da eine Form aus dem flüssigen Gemisch nach längerem Stehen auskristallisierte. Eine Zuordnung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht getroffen.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von trockenem, gereinigtem Stickstoff vorgenommen.

### I. Darstellung der Ausgangssubstanzen

Trimethylbromsilan<sup>12)</sup> wurde aus Hexamethyldisiloxan, Triphenylchlorsilan aus Diphenyldichlorsilan, Brombenzol und Mg gewonnen. Butyryl- und Valerylchlorid wurden

<sup>11)</sup> G. D. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5888 (1951).

<sup>12)</sup> W. F. GILLIAM, R. N. MEACH u. R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1161 (1946).

durch Umsetzung der Säuren mit Thionylchlorid, Propionylchlorid durch die Reaktion der Säure mit Phosphortrichlorid hergestellt.

## II. Darstellung der Trialkylsiloxy-alkene

### 2,3-Bis-[trimethylsiloxy]-buten-(2) (I)

A. 23 g (1 Gr-Atom) Natrium wurden unter 250 ml trockenem Xylol geschmolzen und durch kräftiges Rühren zerstäubt. Nach dem Abkühlen wurde das Xylol abgegossen, der feine Natriumsand zweimal mit trockenem Äther gewaschen und anschließend mit 300 ml Äther in das Reaktionsgefäß übergeführt. Durch einen Tropftrichter wurde zu der Suspension ein Gemisch von 39,5 g (0,5 Mol) Acetylchlorid und 54,5 g (0,5 Mol) Trimethylchlorsilan langsam unter intensivem Rühren so zugetropft, daß der Äther im Sieden blieb. Nach etwa einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch filtriert, der feste Rückstand zweimal mit trockenem Äther gewaschen und das Filtrat destilliert. Die Chlorbestimmung des festen Reaktionsproduktes ergab 94% der theoretisch zu erwartenden Chloridmenge. Das Filtrat wurde mit einer 50 cm Vigreux-Kolonne in mehrere Fraktionen getrennt. In der Fraktion bis 105° (43% des flüssigen Reaktionsproduktes) konnten Hexamethyldisiloxan (Kp. 99–102°,  $n_D^{20}$  1,3777) neben wenig Trimethylchlorsilan und Diacetyl (Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon: Schmp. 176,5–177°; N ber.: 21,05; gef. 21,55%) nachgewiesen werden. Aus der Fraktion über 105° (57% des flüssigen Reaktionsproduktes) konnten nach wiederholter fraktionierter Destillation 6,1 g (11% berechnet auf eingesetztes Säurechlorid) I vom Kp<sub>12–13</sub> 69–70° erhalten werden.

$C_{10}H_{24}Si_2O_2$  (232,5) ber.: C 51,67; H 10,40  
gef.: C 52,26; H 10,24

Mol.-Gew. gef.: 227 (Cyclohexan)  $n_D^{20}$  1,4253;  $d_4^{20}$  0,8664; MR<sub>D</sub> ber.: 68,74; gef.: 68,65.

B. In der bei A beschriebenen Weise wurden 9,2 g (0,4 Gr-Atom) Natrium mit 43,5 g (0,4 Mol) Trimethylchlorsilan und 17,6 g (0,2 Mol) Essigsäureäthylester in 150 ml Äther umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, Lösungsmittel und Äthoxysilan bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand über eine 15 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Es wurden 15,2 g (65%) I vom Kp<sub>12–13</sub> 69–70,5° erhalten.

$C_{10}H_{24}Si_2O_2$  (232,5) ber.: C 51,67; H 10,40  
gef.: C 52,02; H 10,25

Mol.-Gew. gef.: 228 (Cyclohexan);  $n_D^{20}$  1,4191;  $d_4^{20}$  0,8580; MR<sub>D</sub> ber.: 68,74; gef.: 68,48.

### 3,4-Bis[trimethylsiloxy]-hexen-(3) (II)

A. In der bei I A beschriebenen Weise wurden 23 g (1 Gr-Atom) Natrium mit 54,5 g (0,5 Mol) Trimethylchlorsilan und 46,5 g (0,5 Mol) Propionylchlorid in 300 ml Äther umgesetzt. Der durch die Chlorbestimmung im festen Reaktionsprodukt gemessene Umsatz betrug 94%. Die bis 108° siedende Fraktion (43% des flüssigen Reaktionsproduktes) enthielt Hexamethyldisiloxan (Kp. 99–101,5°;  $n_D^{20}$  1,3775) neben wenig Propionaldehyd (2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 149°, Mischschmelzpunkt mit Propionaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon 149,5°) und Dipropionyl (Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp.: 132°, N ber.: 19,04; gef.: 19,43%; Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp.: 299–300°, N ber.: 23,62; gef.: 23,71%). Aus den höhersiedenden Anteilen (57% des flüssigen Reaktionsproduktes) konnten nach wiederholter fraktionierter Destillation 9,9 g (15% berechnet auf eingesetztes Säurechlorid) II vom Kp<sub>12–13</sub> 85–87° gewonnen werden.

$C_{12}H_{28}Si_2O_2$  (260,5) ber.: C 55,33; H 10,83; Si 21,56  
gef.: C 56,00; H 10,55; Si 21,73

Mol.-Gew. gef.: 258 (Cyclohexan)  $n_D^{20}$  1,4303;  $d_4^{20}$  0,8627;  $MR_D$  ber.: 78,00; gef.: 78,06.

B. Wie bei I A beschrieben, wurden 9,2 g (0,4 Gr-Atom) Natrium mit 43,5 g (0,4 Mol) Trimethylchlorsilan und 20,4 g (0,2 Mol) Propionsäureäthylester in 150 ml Äther umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 16,3 g (63%) II vom  $Kp_{12-13}$  85–87°.

$C_{12}H_{28}Si_2O_2$  (260,5) ber.: C 55,33; H 10,83  
gef.: C 56,04; H 10,99

Mol.-Gew. gef.: 264 (Cyclohexan)  $n_D^{20}$  1,4271;  $d_4^{20}$  0,8573;  $MR_D$  ber.: 78,00; gef.: 78,02.

### 3-Trimethylsiloxyhexan-4-on (III)

A. Ein Ansatz mit den unter II A angegebenen Mengen ergab bei der Destillation neben wenig II 6,3 g (13%) III vom  $Kp_{12-13}$  68–70°.

$C_9H_{20}SiO_2$  (188,4) ber.: C 57,39; H 10,71; Si 14,91  
gef.: C 58,20; H 10,87; Si 15,01

Mol.-Gew. gef.: 183 (Cyclohexan);  $n_D^{20}$  1,4175;  $d_4^{20}$  0,8739;  $MR_D$  ber.: 54,19 (für die Ketoform); 55,27 (für die Enolform); gef.: 54,27.

B. Zu 23,3 g (0,2 Mol) Propionin und 20 ml Pyridin in 80 ml Äther wurden unter Rühren langsam 21,7 g (0,2 Mol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde von dem ausgefallenen Pyridinhydrochlorid abgesaugt und destilliert. 28,9 g (77%) III vom  $Kp_{12-13}$  68–69° wurden erhalten.

$C_9H_{20}SiO_2$  (188,4) ber.: C 57,39; H 10,71; Si 14,91  
gef.: C 57,93; H 10,71; Si 14,98

Mol.-Gew. gef.: 185 (Cyclohexan);  $n_D^{20}$  1,4150;  $d_4^{20}$  0,8721;  $MR_D$  ber.: 54,19; gef.: 54,09.

### 4,5-Bis-[trimethylsiloxy]-octen-(4) (IV)

A. In der bei I A beschriebenen Weise wurden 23 g (1 Gr-Atom) Natrium mit 54,5 g (0,5 Mol) Trimethylchlorsilan und 53,3 g (0,5 Mol) Butyrylchlorid in 300 ml Äther umgesetzt. Der durch die Chlorbestimmung im festen Reaktionsprodukt gemessene Umsatz betrug 96%. Die bei 110° siedende Fraktion (33% des flüssigen Reaktionsproduktes) enthielt Hexamethyldisiloxan ( $Kp$  98–102°,  $n_D^{20}$  1,377) neben wenig Butyraldehyd (2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 121–122°, Mischschmelzpunkt mit Butyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon 121–122°). Die höhersiedende Fraktion (67% des flüssigen Reaktionsproduktes) enthielt Dibutyryl (Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 69–70°, N ber.: 17,38; gef.: 17,45%; Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon Schmp. 246,5–247,5°, N ber.: 22,30; gef.: 22,17%) und 11,4 g (16%) IV vom  $Kp_{12-13}$  106–108°.

$C_{14}H_{32}Si_2O_2$  (288,6) ber.: C 58,26; H 11,18; Si 19,47  
gef.: C 58,09; H 10,92; Si 19,62

Mol.-Gew. gef.: 289 (Cyclohexan);  $n_D^{20}$  1,4335;  $d_4^{20}$  0,8607;  $MR_D$  ber.: 87,26; gef.: 87,24.

B. Aus 9,2 g (0,4 Gr-Atom) Natrium, 43,5 g (0,4 Mol) Trimethylchlorsilan und 23,2 g (0,2 Mol) Buttersäureäthylester in 150 ml Äther wurden in der beschriebenen Weise 17,6 g (61%) IV vom  $Kp_{12-13}$  106–108° erhalten.

$C_{14}H_{32}Si_2O_2$  (288,6) ber.: C 58,26; H 11,18  
gef.: C 58,43; H 11,07

Mol.-Gew. gef.: 287 (Cyclohexan);  $n_D^{20}$  1,4308;  $d_4^{20}$  0,8561;  $MR_D$  ber.: 87,26; gef.: 87,23.

## 4,5-Bis-[triphenylsiloxy]-octen-(4) (V)

Aus 1,84 g (0,08 Gr-Atom) Natrium, 23,6 g (0,08 Mol) Triphenylchlorsilan und 4,65 g (0,04 Mol) Buttersäureäthylester in 30 ml Äther und 50 ml Benzol wurden nach  $\frac{1}{2}$ std. Kochen neben 9,2 g Triphenyläthoxysilan 5,9 g (45%) V vom Kp.<sub>2</sub> 280–290° erhalten.

$C_{44}H_{44}Si_2O_2$  (661) ber.: C 79,95; H 6,71  
gef.: C 79,50; H 6,85.

## 5,6-Bis-[trimethylsiloxy]-decen-(5) (VI)

A. 23 g (1 Gr-Atom) Natrium wurden mit 54,5 g (0,5 Mol) Trimethylchlorsilan und 60,5 g (0,5 Mol) Valerylchlorid in 300 ml Äther umgesetzt. Die Chlorbestimmung ergab einen Umsatz von 96%. Die bei 110° siedende Fraktion (23% des flüssigen Reaktionsproduktes) bestand aus Hexamethyldisiloxan (Kp. 98–101,5°;  $n_D^{20}$  1,3777) neben wenig Valeraldehyd (2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp.: 105–106°, Mischschmelzpunkt mit Valeraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon 105–106°). Die höhersiedende Fraktion enthielt Divaleryl (Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp.: 224–224,6°; N ber.: 21,12; gef.: 20,97%) und 13,7 g (17%) VI vom Kp.<sub>12–13</sub> 127–129°.

$C_{16}H_{26}Si_2O_2$  (316,7) ber.: C 60,69; H 11,46; Si 17,74  
gef.: C 61,05; H 11,47; Si 17,98

Mol.-Gew. gef.: 314 (Cyclohexan);  $n_D^{20}$  1,4359;  $d_4^{20}$  0,8559; MR<sub>D</sub> ber.: 96,52; gef.: 96,71.

B. Aus 9,2 g (0,4 Gr-Atom) Natrium 43,5 g (0,4 Mol) Trimethylchlorsilan und 26,4 g (0,2 Mol) Valeriansäureäthylester in 150 ml Äther wurden 20,8 g (64%) VI vom Kp.<sub>12–13</sub> 126,5–128° erhalten.

$C_{16}H_{26}Si_2O_2$  (316,7) ber.: C 60,69; H 11,46  
gef.: C 60,77; H 11,14

Mol.-Gew. gef.: 313 (Cyclohexan)  $n_D^{20}$  1,4358;  $d_4^{20}$  0,8557; MR<sub>D</sub> ber. 96,52; gef.: 96,71.

## 1,2-Diphenyl-1,2-bis-[trimethylsiloxy]-äthen (VIIa und b)

31,5 g (0,15 Mol) Benzil wurden in 50 ml Benzol gelöst und unter kräftigem Rühren mit 11,7 g (0,3 Gr-Atom) Kaliumsand (vgl. I A) 30 Minuten unter Rückflußkühlung gekocht. Zu dem dunkelroten Reaktionsgemisch wurden innerhalb 30 Minuten 38,1 ml (0,3 Mol) Trimethylchlorsilan in 30 ml Benzol zugetropft. Das KCl wurde abfiltriert und von dem Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet. Aus dem öligen Rückstand fielen nach einiger Zeit 6,3 g (12%) farblose Kristalle vom Schmp. 109,5–110° aus: VIIa.

$C_{20}H_{28}Si_2O_2$  (356,6) ber.: C 67,36; H 7,91  
gef.: C 67,27; H 7,76

Mol.-Gew. gef.: 354 (Cyclohexan).

Aus dem Filtrat von VIIa wurden durch mehrfache fraktionierte Destillation 33,2 g (62%) eines viskosen Öles vom Kp.<sub>2</sub> 142–143,5° erhalten: VIIb.

$C_{20}H_{26}Si_2O_2$  (356,6) ber.: C 67,36; H 7,91  
gef.: C 65,94; H 7,95

Mol.-Gew. gef.: 348 (Cyclohexan).

### III. Reaktionen der Trialkylsiloxy-alkene

#### Hydrolyse mit alkoholischem Alkali

Etwa 3 g der Trialkylsiloxyalkene wurden 30 Minuten mit alkoholischer Kalilauge unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit Äther mehrere Male extrahiert und destilliert. Dabei konnten das Hexamethyldisiloxan (Kp. 98–102°) und die Acyloine abgetrennt werden. Die Acyloine wurden durch ihre Reaktionen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Bildung der Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone der entsprechenden Diketone) und FEHLINGERScher Lösung (Bildung eines  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Niederschlags) nachgewiesen. Bei der Hydrolyse von V bildete sich neben dem Butyrolin das Triphenylsilanol (F. 153–154°).

#### Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

a) 0,5 g I wurden in 5 ml Äthanol gelöst, mit einem Überschuß einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung<sup>13)</sup> versetzt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausfallenden Kristallnadeln wurden aus Dimethylformamid umkristallisiert. 0,54 g (56%) Diacetyl-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. über 315° (Zers.) wurden erhalten. N ber.: 25,11; gef.: 25,31%.

b) 0,5 g II wurden wie bei a) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. Nach Umkristallisation wurden 0,43 g (47%) Dipropionyl-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 299–300° erhalten. N ber.: 23,62; gef.: 23,81%.

c) 0,5 g IV wurden in 7 ml Äthanol gelöst und mit einem Überschuß einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung 3 Stunden gekocht. Nach Umkristallisation aus Dioxan wurden 0,39 g (45%) Dibutyryl-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 246–247° erhalten.

d) 0,5 g VI wurde wie bei c) beschrieben mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. 0,37 g (44%) Divaleryl-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 224–225° wurden gewonnen.

#### Alkoholyse

4 g IV wurden in 20 ml Äthanol 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Destillation ergab Gemische von Äthanol und Trimethyläthoxysilan<sup>13)</sup> im Siedebereich von 67–78° und Butyrolin, das durch die Reaktionen mit FEHLINGERScher Lösung (Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Bildung des Dibutyryl-bis-2,4-dinitrophenylhydrazons vom Schmp. 246°) nachgewiesen wurde.

b) 0,5 g V wurden in 15 ml Äthanol 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdunsten des Alkohols und Umkristallisation des schmierigen Rückstandes aus Benzin (70–80°) wurden 0,25 g (51%) Triphenyläthoxysilan vom Schmp. 65–66° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit authentischen Triphenyläthoxysilan zeigte keine Depression.

c) 3 g VI wurden 10 Stunden mit 20 ml Äthanol gekocht. Die Destillation ergab Gemische von Trimethyläthoxysilan und Äthanol im Siedebereich von 64–78° und Valerol, das durch die Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Bildung des Divaleryl-bis-2,4-dinitrophenylhydrazons vom Schmp. 224–225°) nachgewiesen wurde.

#### Bromierung

a) 3 g (0,013 Mol) I wurden in 8 ml Chloroform gelöst und mit 6,3 g (0,04 Mol) Brom in 5 ml Chloroform tropfenweise versetzt. Schon vom Beginn der Zugabe an entwickelte

<sup>13)</sup> R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1709 (1944).



sich HBr. Nach dem Zusatz der Bromlösung wurde noch 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. 1,67 g (53%)  $\alpha, \alpha'$ -Dibromdiacetyl fielen in Form gelber Blättchen vom Schmp. 117° an. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Diacetyl und Brom<sup>14)</sup> gewonnenen Präparat zeigte keine Depression.

b) Zu 2,6 g (0,01 Mol) II in 10 ml Chloroform wurden 4,8 g (0,03 Mol) Brom in 8 ml Chloroform unter Rühren zugepfropft. Das Gemisch wurde anschließend noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Aus der Fraktion vom Kp.<sub>12</sub> 100–108° konnten gelbe Kristallblättchen vom Schmp. 53–54,5° erhalten werden. Der Mischschmelzpunkt mit durch Bromierung des Dipropionyls<sup>14)</sup> gewonnenem  $\alpha, \alpha'$ -Dibromdipropionyl zeigte keine Depression.

c) 5,8 g (0,02 Mol) IV in 15 ml Chloroform wurden unter Rühren tropfenweise mit 9,6 g (0,06 Mol) Brom in 10 ml Chloroform versetzt. Anschließend wurde noch 40 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der bei b) beschriebenen Aufarbeitung wurde 1 g (16%)  $\alpha, \alpha'$ -Dibromdibutyryl vom Schmp. 45,5–46° erhalten.

$C_8H_{12}O_2Br_2$  (300) ber.: C 32,03; H 4,03; Br 53,27  
gef.: C 32,12; H 4,02; Br 53,69

d) 4 g (0,013 Mol) VI in 10 ml Chloroform wurden mit 6,4 g (0,04 Mol) Brom in 8 ml Chloroform versetzt. Nach der Zugabe wurde noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. 1,2 g (28%)  $\alpha, \alpha'$ -Dibromdivaleryl vom Kp.<sub>4</sub> 110–114° konnten abgetrennt werden.

$C_{10}H_{16}O_2Br_2$  (328,1) ber.: C 36,61; H 4,92; Br 48,72  
gef.: C 36,84; H 5,11; Br 50,15

e) 0,71 g (0,0011 Mol) V wurden in 4 ml Chloroform gelöst und mit 0,32 g (0,002 Mol) Brom versetzt. Das Brom wurde zu Beginn rasch, gegen Ende nach einigem Umschütteln entfärbt. Nach Absaugen des Lösungsmittels blieb ein gelbbrauner Rückstand zurück, aus dem durch Kristallisation aus Benzin 0,42 g (62%) Triphenylbromsilan vom Schmp. 119–121° isoliert wurden.

f) 0,36 g (0,001 Mol) VIIa wurden in 2 ml Chloroform gelöst und mit Brom titriert. Bis zum Umschlagspunkt wurden 0,16 g (0,001 Mol) Brom verbraucht. Nach Absaugen des Lösungsmittels konnten 0,21 g (98%) Benzil vom F. 94,5–95° (Äthanol) isoliert werden.

g) 1,12 g (0,0031 Mol) VIIb lieferten bei äquimolarem Bromverbrauch 0,65 g (99%) Benzil vom F. 93–94° (Äthanol).

Unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, danken wir auch an dieser Stelle recht herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

<sup>14)</sup> J. WEGMANN u. H. DAHN, Helv. chim. Acta **29**, 98 (1946).

*Halle (Saale), Justus-von-Liebig-Institute der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.