

DISSOZIATIVE IONISIERUNG VON 2-TRIMETHYLSILYL-1-PHENOXYETHAN. NACHWEIS DES NICHT-KLASSISCHEN ETHYLEN-TRIMETHYLSILANIUM-IONS IN DER GASPHERE

BERNHARD CIOMMER und HELMUT SCHWARZ*

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin
 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Oktober 1982)

Summary

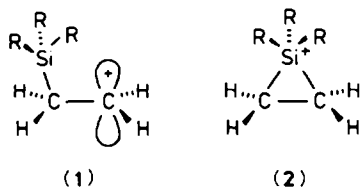
The mass spectrometric investigation of specifically deuterium and ^{13}C labelled 2-trimethylsilyl-1-phenoxyethanes proves that the dissociative ionization of β -silyl-substituted ethane derivatives (loss of PhO^\bullet , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet$ and $\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ from $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3$, respectively) yields the non-classical bridged ethylene trimethylsilanium ion and not the open-chain isomer. Other stable $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}^{+\bullet}$ ions, characterised by collisional activation mass spectrometry, are the dimethyl n-propyl silicenium ion and the 1-trimethylsilyl ethyl cation, both generated from the molecular ions of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$ and $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$ via unimolecular loss of Cl^\bullet .

Zusammenfassung

Die massenspektrometrische Untersuchung spezifisch deuterium- und ^{13}C -markierter 2-Trimethylsilyl-1-phenoxyethane belegt, dass die dissoziative Ionisierung β -silylsubstituierter Ethanderivate (Eliminierung von PhO^\bullet , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ aus den Molekül-Ionen von $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ das nicht-klassische Ethylen-trimethylsilanium-Ion und nicht das acyclische Isomere liefert. Andere stabile $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}^{+\bullet}$ -Ionen, die durch Stossaktivierungsmassenspektrometrie charakterisiert wurden, sind das Dimethyl-n-propylsilicenium-Ion und das 1-Trimethylsilylethyl-Kation. Beide entstehen durch unimolekulare Cl^\bullet -Abspaltung aus den Molekül-Ionen von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$ bzw. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$.

Die seit langem [1] bekannten Effekte von Silylgruppen auf die Stabilität von Carbokationen haben beträchtliches Interesse gefunden und sind theoretisch einge-

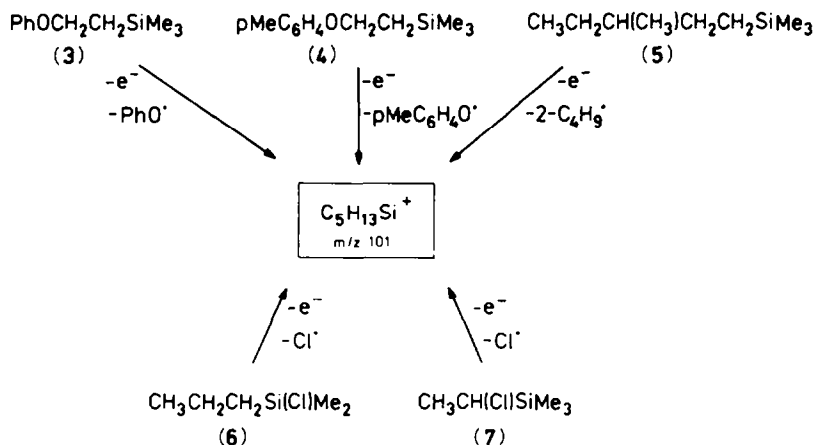
hend analysiert worden [2–5] mit dem Ziel, eine Reihe ungewöhnlicher experimenteller Befunde zu erklären. Hierzu gehören: i) die extrem geringe Reaktivität von α -silylsubstituierten Halogeniden unter S_N1 -Solvolysebedingungen [6] und die recht hohe von β -substituierten Silylverbindungen [7–10]; ii) die stereospezifisch verlaufende *trans*-Eliminierung beim erythro-1,2-Dibrompropyltrimethylsilan [11]; iii) die unter ionischen Bedingungen einem *anti*-Markownikoff-Typ gehorchende Addition von Halogenwasserstoff an Vinylsilane [12]; iv) diverse, durch Lewis-Säuren eingeleitete Isomerisierungen von silylsubstituierten Halogeniden [13–16] und v) der formale Substituentenplatzwechsel bei der unvollständigen Solvolyse von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CD}_2\text{Br}$, wobei $\text{Me}_3\text{SiCD}_2\text{CH}_2\text{Br}$ entsteht [7]. Während die nach *anti*-Markownikoff verlaufende HX Addition an Vinylsilane durch einen stabilisierenden Effekt der β -Silylgruppe auf das Carbenium-Zentrum (1) erklärt werden kann, sind die *trans*-Eliminierung, die Beschleunigungszunahme bei der Solvolyse von β -substituierten Silylhalogenalkanen wie auch der formale Substituentenplatzwechsel durch die intermediäre Existenz eines überbrückten, nicht-klassischen Ethylensilanium-Ions (2) am besten erklärbar. Obwohl ab initio-Rechnungen [2] darauf hinweisen, dass 2 ($\text{R} = \text{H}$) um ca. 12 kcal mol⁻¹ stabiler sein soll als 1, scheiterten bisher alle Versuche, 2 einwandfrei zu charakterisieren. Auch β -silylsubstituierte Kationen des Typs 1 konnten bisher nicht als stabile Spezies experimentell nachgewiesen werden; selbst das tertiäre Kation $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}^+\text{Ph}_2$ konnte nicht einmal bei -140°C erzeugt werden [17], da in der kondensierten Phase Kombinationen von intra- und intermolekularen Folgeprozessen dominieren und den Nachweis vereiteln.



Wir berichten hier über ein Gasphasenexperiment bei dem durch dissoziative Ionisierung (70 eV Elektronenstossionisation) der Verbindungen des Typs $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (3: $\text{Ar} = \text{Phenyl}$; 4: $\text{Ar} = p\text{-Tolyl}$) das nicht-klassische Ethylentrimethylsilanium-Ion 2 ($\text{R} = \text{CH}_3$) als stabiles Kation erzeugt wird. Die resultierenden Moleküle eliminieren u.a. ein ArO^\cdot -Radikal*, wobei Ionen m/z 101 ($\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}$) entstehen. Diese Ionen werden dann in einem MS/MS-Experiment [20] durch Stossaktivierungs(CA)-massenspektrometrie [21] charakterisiert. Als Vorläufer für $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}^+$ -Ionen wurden ausserdem die Verbindungen 5, 6 und 7 herangezogen, deren Molekül-Ionen u.a. C_4H_9^+ bzw. Cl^+ abspalten (Schema 1).

Aus den in Tab. 1 zusammengestellten Daten geht klar hervor, dass bei der dissoziativen Ionisierung von 3–7 drei strukturverschiedene Ionen $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}^+$ erzeugt werden. Die innerhalb der Fehlergrenzen identischen CA-Spektren der aus 3⁺, 4⁺ und 5⁺ erzeugten $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}^+$ -Ionen legen ferner den Schluss nahe, dass aus diesen

* Die Eignung von PhO^\cdot als hervorragende Abgangsgruppe aus Molekülionen unter Bildung cyclischer Fragment-Ionen wurde zum ersten Mal von Van de Sande et al. [18,19] bei der Erzeugung von $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR}^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) eindrucksvoll nachgewiesen.



SCHEMA 1

TABELLE 1

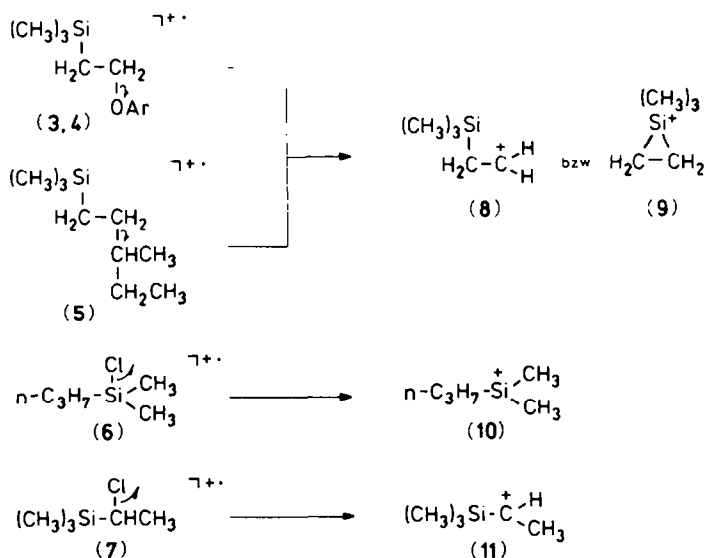
STOSSAKTIVIERUNGSMASSENSPEKTREN DER AUS DEN MOLEKÜL-IONEN $3^{+\bullet}$ - $7^{+\bullet}$ ERZEUGTEN IONEN $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}^+$ (m/z 101)^a

CA-Fragment m/z	Vorläufer				
	$3^{+\bullet}$	$4^{+\bullet}$	$5^{+\bullet}$	$6^{+\bullet}$	$7^{+\bullet}$
87	0.5	0.5	0.3	0.1	1.5
86	12	9.6	9.1	5.2	6.9
85	9.9	7.9	8.0	3.6	4.0
84	2.0	0.8	1.0	0.6	0.6
74	5.3	4.7	4.7	1.0	2.5
73*	1405	980	1124	77	310
72*	27	24	31	13	17
71	4.9	9.1	3.1	1.8	3.2
70	2.0	1.7	1.6	0.6	0.7
69	1.0	0.9	0.5	0.5	1.0
68	0.5	0.8	0.2	0.2	0.7
60	0.3	0.8	0.7	0.9	0.7
59	11	9.7	17	57	29
58	15	14	17	12	14
57	4.3	5.5	3.8	1.2	3.9
56	1.2	1.1	0.8	0.2	0.8
55	2.9	2.9	2.8	1.2	2.1
54	0.9	1.1	0.6	0.2	0.6
53	1.4	1.5	1.0	0.5	1.0
52	0.6	1.5	0.2	-	0.3
46	0.3	0.8	0.5	0.2	0.4
45	7.2	6.5	6.8	1.8	4.1
44	4.7	5.3	4.9	1.6	3.3
43	9.7	9.6	11	6.9	11
42	1.8	3.6	2.5	1.5	5.5
41	0.5	0.5	1.5	1.5	2.2

^a Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf $\Sigma_{41} = 100\%$. Ausgenommen von der Normierung sind die rel. Intensitäten jener Ionen, die auch durch unimolekularen Zerfall entstehen (gesternete m/z -Werte).

Vorläufern jeweils dasselbe Ion entsteht, während die aus 6^{++} und 7^{++} entstehenden $C_5H_{13}Si^+$ hiervon wie auch untereinander verschieden sein müssen. Hinzuweisen ist ferner darauf, dass das aus 3^{++} - 5^{++} erzeugte $C_5H_{13}Si^+$ -Ion offensichtlich sehr leicht C_2H_4 unter Bildung von m/z 73 (Me_3Si^+) verliert; bei dem von 7^{++} abgeleiteten Fragment ist diese Tendenz deutlich schwächer ausgeprägt, während sie bei 6^{++} erheblich unterdrückt wird. Diese Befunde müssen strukturell bedingt sein; d.h. 3^{++} , 4^{++} und 5^{++} liefern bei der ArO^- bzw. $C_4H_9^-$ -Eliminierung eine Ionenstruktur, in der C_2H_4 schwach gebunden ist; bei dem aus 7^{++} erzeugten $C_5H_{13}Si^+$ sollte C_2H_4 schwerer und bei dem von 6^{++} abgeleiteten $C_5H_{13}Si^+$ -Ion noch schwerer zu eliminieren sein. Diese Forderungen legen die Vermutung nahe, dass aus 3^{++} , 4^{++} und 5^{++} entweder das offene β -silylsubstituierte Ethylkation **8** oder die nicht-klassische Form **9** entstehen, während direkte C-Cl-Dissoziation in 6^{++} zum Dimethyln-propyl-silicenium-Ion **10** und Cl^- -Abspaltung₁ in 7^{++} das α -silylsubstituierte Ethylkation **11** ergibt (Schema 2). Die Verschiedenheit der CA-Spektren (siehe besonders die m/z -Bereiche 87-84 und m/z 46-41) schliessen die Isomerisierung zu einer gemeinsamen Struktur aus.

Wie schon erwähnt, lassen die in Tab. 1 aufgeführten Daten keine Unterscheidung zu, ob die aus 3^{++} , 4^{++} und 5^{++} erzeugten Ionen in der offenen klassischen Struktur **8** oder in der überbrückten Form **9** vorliegen. Beide wären mit der extrem leicht erfolgenden C_2H_4 -Abspaltung verträglich; ausgehend von **8** entspräche dieser Prozess einer simplen β -Heterolyse, während er bei **9** das Resultat der vermutlich schwachen Bindung zwischen Me_3Si^+ und der C_2H_4 -Einheit darstellt (siehe hierzu auch loc. cit. [2] *). Eine Unterscheidung zwischen **8** und **9** ist jedoch anhand der



SCHEMA 2

* Nach ab initio-Rechnungen [2] ist die C-Si-Bindung im Kation **2** ($R = H$) mit 2.3 Å beträchtlich länger als eine normale C-Si-Einfachbindung (ca. 1.9 Å). Für das Trimethylderivat ($R = CH_3$), das **9** entspricht, erhielten wir nach kompletter Geometrieoptimierung mit MINDO/3 eine C-Si-Bindungslänge von 2.20 Å und mit MNDO eine von 2.24 Å (H. Halim und H. Schwarz, unveröffentlichte Resultate).

Untersuchung spezifisch in der C_2H_4 -Einheit markierter Verbindungen möglich. Liegen die $C_5H_{13}Si^+$ -Ionen als **8** vor, dann sollten in der α - bzw. β -Position D- oder ^{13}C -markierte Verbindungen aufgrund der Symmetrie von **8**, jeweils verschiedene CA-Spektren ergeben; liefert die dissoziative Ionisierung hingegen das symmetrische Molekül **9**, dann sollten die aus den α - bzw. β -markierten Vorläufer erzeugten Ionen jeweils identische CA-Spektren ergeben. Wir haben durch eindeutige Synthesen die spezifisch D_2 - bzw. ^{13}C -markierten Isotopomeren von **3** hergestellt, durch NMR-Spektroskopie die strukturelle Integrität von **3a–3d** sichergestellt und die hieraus erzeugten $[M - PhO]^+$ -Ionen durch CA-Massenspektrometrie untersucht.

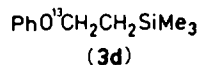
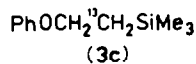
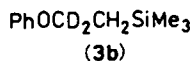
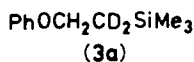
Die in Tab. 2 aufgeführten Daten lassen eine eindeutige Entscheidung zu: Innerhalb der Fehlergrenzen sind die CA-Spektren der α - und β -deutierten Ionen identisch; dasselbe Resultat wird für die in der α - bzw. β -Methylengruppe ^{13}C -markierten Ionen erhalten. Dieser Befund ist nicht mit der Bildung von **8** verträglich,

TABELLE 2

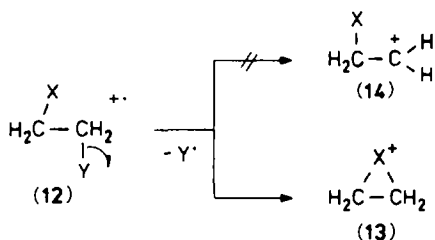
STOSSAKTIVIERUNGSMASSENSPEKTREN DER AUS **3a–3d** ERZEUGTEN $[M - PhO]^+$ -IONEN ^a

CA-Fragment <i>m/z</i>	Vorläufer			
	3a⁺	3b⁺	3c⁺	3d⁺
89	0.3	0.1	0.6	0.5
88	13	12	11	12
87	5.9	6.5	9.2	9.6
86	2.5	2.8	1.3	0.7
75	2.9	2.6	–	–
74	7.9	9.8	5.9	6.7
73*	908	937	789	652
72*	25	17	35	29
71	1.9	2.4	4.0	3.5
70	1.1	1.1	1.4	1.3
69	0.5	0.5	0.7	0.6
61	0.5	0.7	0.3	0.2
60	2.8	2.5	0.7	0.5
59	7.1	6.2	10	10
58	16	16	16	16
57	2.9	3.2	4.2	4.1
56	0.8	0.9	1.5	1.7
55	2.1	1.9	2.4	2.5
54	0.8	0.8	0.9	1.0
53	3.0	2.7	1.8	1.6
52	0.9	1.1	0.7	0.8
47	0.4	0.2	–	–
46	1.0	0.8	0.6	0.5
45	7.4	6.7	7.6	7.5
44	5.1	4.9	5.1	5.0
43	11	11	11	11
42	1.8	2.0	2.5	2.1
41	0.4	0.8	0.6	0.4

^a Siehe Fussnote zur Tabelle 1.



wohl aber — in glänzender Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage [2] — mit der des nicht-klassischen Kations **9**. Die dissoziative Ionisierung der Silylderivative **3–5** darf somit als weiteres Beispiel einer anchimer beschleunigten Reaktion angesehen werden, bei der die Spaltung der C–Y-Bindung in **12** durch Wechselwirkung mit dem Elektronendonator X unter Ausbildung stabiler cyclischer Kationen **13** erleichtert wird (Schema 3). Für die Erzeugung acyclischer Kationen **14** gibt es keine experimentellen Hinweise.



(X = Si(CH₃), NH₂, S(CH₃), SPh)

SCHEMA 3

Experimenteller Teil

Die CA-Spektren wurden am Massenspektrometer 311A der Firma Varian MAT im ersten feldfreien Raum aufgenommen (B/E "linked scan"-Technik [22]). Messbedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 2 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV, Stoss gas Luft (Reduktion der Signalintensität auf ca. 30%). IR-Spektren: Beckman IR9. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, TMS als äusserer Standard, chemische Verschiebung in δ, Kopplungskonstanten in Hz; ¹³C-NMR: CFT 20. Normale MS-Spektren: Massenspektrometer MAT44 (GC/MS-Kopplung 70 eV Ionisierungsenergie). Siedepunkte sind unkorrigiert. Bis auf Verbindung **6** wurden alle Substanzen gaschromatographisch gereinigt. Gerät: Hewlett Packart 5750, WL-Detektor; Säule: 14 ft × 1/4, Glas, 10% OV1/SE 30 auf Chromosorb G, AW, DMCS 100/120, Trägergas Helium, Säulentemperatur für die Phenolether **3–5** 190°C, ansonsten 80°C, Einspritzblock 250°C. Zur Herstellung der D- und ¹³C-markierten Verbindungen wurden folgende Reagentien eingesetzt: Ba¹³CO₃ (90% Anreicherung) und LiAlD₄ (99% D₄), Merck, Sharp und Dohme. Die Synthesewege der markierten Verbindungen wurden so gewählt, dass auf keiner Stufe eine Wanderung der Trimethylsilylgruppe zu verzeichnen war. Hexamethyldisilan stammt

von Fluka und Phenoxyessigsäuremethylester wurde durch Veresterung von Phenoxyessigsäure (bezogen von EGA) erhalten.

Darstellung der unmarkierten Verbindungen

2-Trimethylsilyl-1-phenoxyethan (3). Zu einer Lösung von 0.11 g (1.5 mmol) MeOK und 0.4 g (1.5 mmol) 18-Krone-6 in 6 ml abs. THF wurden vorsichtig 0.5 g (3.4 mmol) Hexamethyldisilan zugegeben [23]. Die tiefgelbe Lösung von Trimethylsilylkalium wurde anschliessend mit 0.23 g (1.5 mmol) 2-Chlor-1-phenoxyethan [24], gelöst in 1 ml abs. THF, versetzt. Man liess für 0.5 h unter Rückfluss kochen, hydrolysierte mit H₂O, extrahierte mit Ether, trocknete über MgSO₄ und engte am Rotationsverdampfer ein. Destillation des Rückstandes am Kugelrohr ergab in 75% Ausbeute 0.22 g der Verbindung **3** (K.p.: 120°C/14 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), t, 1.0 (2H) *J* 7 Hz, t, 3.9 (2H) *J* 7 Hz, m, 6.9 (5H). MS: *m/z* 194 *M*⁺ (1%), 166 (34), 151 (100) 101 (2), 73 (86).

Elementaranalyse: gef. C, 67.98; H, 9.19. C₁₁H₁₈O₂Si ber.: C, 68.04; H, 9.28%.

2-Trimethylsilyl-1-(*p*-methyl)phenoxyethan (4). Analog zur Darstellung von **3** wurden 0.26 g (1.5 mmol) 1-Chlor-2-(*p*-methyl)phenoxyethan umgesetzt. Man erhielt in 73% Ausbeute 0.23 g der Verbindung **4** (K.p. 130°C/14 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), t, 1.0 (2H) *J* 7 Hz, s, 2.2 (3H), t, 3.9 (2H) *J* 7 Hz, m, 6.8 (4H). MS: *m/z* 208 *M*⁺ (1%), 180 (36), 165 (100), 101 (2), 91 (60).

Elementaranalyse: gef. C, 69.23; H, 9.62. C₁₂H₂₀O₂Si ber.: C, 69.23; H, 9.58%.

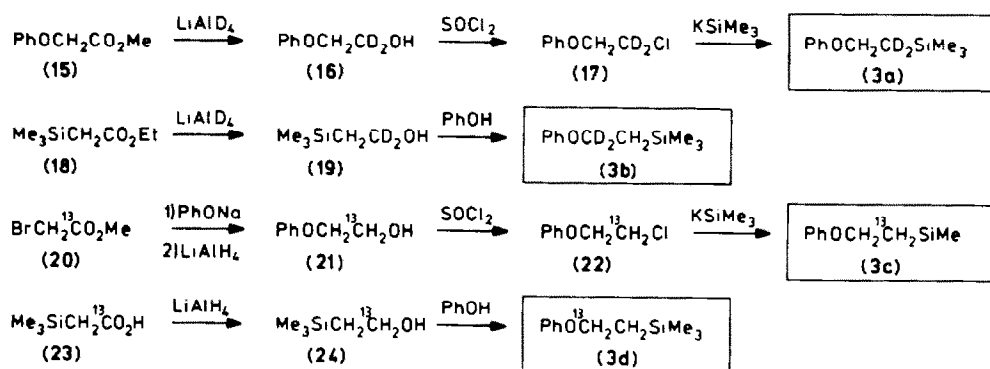
3-Methyl-1-trimethylsilylpentan (5) [25]. 3-Methyl-1-trimethylsilylpentan wurde in Anlehnung an bekannte Verfahren synthetisiert. Die Umsetzung von 18.9 g (0.1 mol) 3-Methylpentylmagnesiumbromid in 100 ml abs. Ether mit 10.8 g (0.1 mol) Trimethylchlorosilan lieferte nach üblicher Aufarbeitung 6.8 g von Verbindung **5** (43% Ausbeute), K.p.: 132°C/760 Torr. ¹H-NMR (CDCl₃); Gerät WH 400: s, 0.03 (9H), m, 0.48 (2H), d, 0.87 (3H) *J* 7 Hz, t, 0.88 (3H) *J* 7 Hz, m, 1.12 (2H), m, 1.30 (3H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 1.7, 11.5 (ber. [26] 11.7), 13.6 (14.3), 18.9 (19.6), 28.9 (29.8), 30.5 (31.2), 37.3 (37.5). MS: *m/z* 158 *M*⁺ (2%), 143(10), 101(12), 73(100).

Chlor-dimethyl-propylsilan (6) [27] und **1-Chlor-1-trimethylsilylethan (7)** [28]. Diese Verbindungen wurden in 52 bzw. 51% Ausbeute nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert. Verbindung **6**: ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.3 (6H), m, 0.9 (5H), m, 1.4 (2H). MS: *m/z* 138 *M*⁺ (1%), 136 (3), 123 (1), 121 (3), 95 (28), 93 (100). Verbindung **7**: ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), d, 1.4 (3H), *J* 7 Hz, q, 3.2 (1H) *J* 7 Hz. MS: *m/z* 95 (10%), 93 (30), 73 (100).

Darstellung der markierten Verbindungen (Schema 4)

1,2-D₂-2-Phenoxyethanol (16). 5 g (30 mmol) Phenoxyessigsäuremethylester (**15**) wurden mit 1.47 g (35 mmol) LiAlD₄ in 70 ml abs. Ether umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung ergab in 95% Ausbeute 4.0 g von Verbindung **16** (K.p.: 130°C/14 Torr; Lit. [29] 134°C/15 Torr). ¹H-NMR (CDCl₃): s(br), 3.1 (1H), s, 3.9 (2H), m, 7.0 (5H). IR 3590 cm⁻¹ (OH) s. MS: *m/z* 140 *M*⁺ (21%), 95 (12), 94 (100), 77 (42).

1-Chlor-1,1-D₂-2-phenoxyethan (17). 2.1 g (15 mmol) **16** wurden mit 1.25 g (16 mmol) Pyridin und 1.77 g (15 mmol) SOCl₂ 3 h auf 110°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in Ether aufgenommen, mit verd. HCl gewaschen, die org. Phase mit MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach Destillation des Rückstandes erhielt man in 90% Ausbeute 2.13 g von Verbindung **17**; K.p. 125°C/20 Torr (Lit. [24] 135°C/45 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 4.1 (2H), m, 7.0 (5H). MS: *m/z* 160 *M*⁺ (12%), 158 (34), 95 (80), 94 (100), 77 (72).



SCHEMA 4

2-Trimethylsilyl-2,2-D₂-1-phenoxyethan (3a). 0.24 g (1.5 mmol) **17** wurden analog zur Vorschrift für die Herstellung von **3** umgesetzt. Man erhielt in 76% Ausbeute 0.22 g von **3a** (K.p. 120°C/14 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), s, 3.9 (2H), m, 6.9 (5H). MS: *m/z* 196 *M*⁺ (1%), 166 (26), 151 (92), 103 (2), 73 (100).

2-Trimethylsilyl-1,1-D₂-ethanol (19). Diese Verbindung wurde in Anlehnung an das Verfahren von Jarvie et al. [30] synthetisiert. 3 g (19 mmol) Trimethylsilylessigsäureethylester **18** [31] in 20 ml abs. Ether wurden zur vorgelegten Suspension von 0.65 g (15 mmol) LiAlD₄ in 25 ml abs. Ether zugetropft. Anschliessend kochte man für 3 h unter Rückfluss. Die Reaktionsmischung wurde dann mit soviel ges. Na₂SO₄-Lösung versetzt, bis sich ein feinkörniger Niederschlag ausbildete. Dieser wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und die vereinigten Etherextrakte über MgSO₄ getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhielt in 88% Ausbeute 2.01 g des Alkohols **19** (K.p. 65°C/20 Torr; Lit. [30]: 85°C/63 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), s, 0.95 (2H), s(br), 2.5 (1H). MS: *m/z* 75 (100%), 73 (20). IR: 3620 cm⁻¹ (OH) s.

2-Trimethylsilyl-1,1-D₂-1-phenoxyethan (3b). Zu 3.3 g (12.5 mmol) Ph₃P in 5 ml abs. Ether wurden 2.2 g (12.5 mmol) Diethylazodicarboxylat (DEADC) zugetropft [32,33]. Anschliessend gab man 1.2 g (12.5 mmol) Phenol dazu und löste den entstandenen Niederschlag unter Zugabe von ca. 4 ml abs. THF. Zur Reaktionsmischung fügte man 1 g (8.3 mmol) **19** und liess 48 h bei Raumtemperatur rühren. Daraufhin wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destillativ aufgearbeitet. Zweimalige Destillation im Kugelrohr ergab in 81% Ausbeute 1.30 g der Verbindung **3b** (K.p. 120°C/14 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), s, 1.0 (2H), m, 6.9 (5H). MS: *m/z* 196 *M*⁺ (1%), 166 (30), 151 (95), 103 (2), 73 (100).

1-(¹³C)-2-Phenoxyethanol (21). Zu einer Lösung von 3.02 g (26 mmol) Na-Phenolat in 40 ml Ethanol wurden 3.9 g (25.3 mmol) 1-(¹³C)-Bromessigsäuremethylester (**20**) [34] zugefügt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend versetzte man mit verdünnten HCl bis zur sauren Reaktion, extrahierte mit Ether und trocknete die organische Phase über MgSO₄. Man engte im Vakuum ein und setzte den Rückstand ohne weitere Reinigung und Charakterisierung zum Alkohol um. Hierzu wurde der Rückstand in 25 ml abs. Ether gelöst und zu einer Suspension von 1.52 g (40 mmol) LiAlH₄ in 40 ml Ether zugetropft. Man kochte 3 h unter Rückfluss und arbeitete in der üblichen Weise auf. Nach Kugelrohrdestillation erhielt man in 86% Ausbeute

3.02 g der Verbindung **21** (K.p. 130°C/14 Torr; Lit. [29]: 134°C/15 Torr). ¹H-NMR (CDCl₃): s(br) 2.1, (1H), dm 3.9, (2H) *J* 144 Hz, m, 4.0 (2H), m, 7.0 (5H). MS: *m/z* 141 *M*⁺• (20%), 94 (100), 77 (39). IR: 3610 cm⁻¹ (OH) s.

1-Chlor-1-(¹³C)-2-phenoxyethan (22). Analog zur Darstellung von **17** wurden 2.09 g (15 mmol) **21** umgesetzt. Man erhielt in 88% Ausbeute 2.07 g von Verbindung **22** (K.p. 125°C/20 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): dt, 3.8 (2H) *J* 147 + 7 Hz, dt 4.2 (2H) *J* 4 + 7 Hz, m 6.9 (5H). MS: *m/z* 159 *M*⁺• (10%), 157 (30), 94 (100), 77 (42).

2-Trimethylsilyl-2-(¹³C)-1-phenoxyethan (3c). Wie für **3** beschrieben, wurden 0.94 g (6 mmol) **22** umgesetzt. Man erhielt nach Destillation in 74% Ausbeute 0.87 g Verbindung **3c** (K.p. 120°C/14 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s 0.03 (9H), dt 1.0 (2H) *J* 130 + 7 Hz, dt 3.9 (2H) *J* 3 + 7 Hz, m 6.9 (5H). MS: *m/z* 195 *M*⁺• (1%), 166 (22), 151 (98), 102(2), 73 (100).

2-Trimethylsilyl-1-(¹³C)-ethanol (24). Es wurden 2 g (15 mmol) 2-Trimethylsilyl-1-(¹³C)-essigsäure (**23**) [35], gelöst in 10 ml abs. Ether, zu einer Suspension von 0.57 g (15 mmol) LiAlH₄ in 40 ml abs. Ether zugetropft. Anschliessend arbeitete man entsprechend der Vorschrift für die Herstellung von **19** auf und erhielt nach Destillation in 75% Ausbeute 1.34 g von Verbindung **24** (K.p. 65°C/20 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), dt, 0.9 (2H) *J* 4 + 7 Hz, s(br) 1.8 (1 H), dt 3.7 (2 H) *J* 135 + 7 Hz. MS: *m/z* 75 (100%), 73 (20). IR 3620 cm⁻¹ (OH) s.

2-Trimethylsilyl-1-(¹³C)-1-phenoxyethan (3d). Analog zur Darstellung von **3b** wurden 1 g (8.3 mmol) **24** eingesetzt. Durch destillative Aufarbeitung erhielt man in 82% Ausbeute 1.33 g von Verbindung **3d** (K.p.: 120°C/14 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): s, 0.03 (9H), dt, 1.0 (2H) *J* 3 + 7 Hz, dt, 3.9 (2H) *J* 135 + 7 Hz, m, 6.9 (5H). MS: *m/z* 195 *M*⁺• (1%), 166 (25), 151(92), 102 (2), 73(100).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Schw 221/6-2) danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 Übersicht: C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
- 2 C. Eaborn, F. Feichtmayr, M. Horn und J.N. Murrell, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 39.
- 3 Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1291.
- 4 Y. Apeloig und P.v.R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 4647.
- 5 T. Clarc und P.v.R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 4641.
- 6 F.C. Whitmore und L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 481.
- 7 L.H. Sommer und G.A. Baughman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3346.
- 8 M.A. Cook, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 301.
- 9 M.A. Cook, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 389.
- 10 F.K. Cartledge und J.P. Jones, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2193.
- 11 A.W.P. Jarvie, A. Holt und J. Thompson, *J. Chem. Soc.*, B (1969) 852.
- 12 C. Eaborn und S. Parker, *J. Chem. Soc.*, C (1954) 939.
- 13 F.C. Whitmore, L.H. Sommer und J. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1976.
- 14 L.H. Sommer, D.L. Bailey und F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2869.
- 15 L.H. Sommer, R.E. von Strien und F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3056.
- 16 L.H. Sommer, D.L. Bailey, J.R. Gould und F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 801.
- 17 G.A. Olah, A.L. Berrier, L.D. Field und G.K.S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1349.
- 18 C.C. Van de Sande, S.Z. Ahmad, F. Borchers und K. Levsen, *Org. Mass Spectrom.*, 13 (1978) 666.
- 19 K. Levsen, H. Heimbach, C.C. Van de Sande und J. Monstrey, *Tetrahedron*, 33 (1977) 1785.

- 20 Übersicht: H. Schwarz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 29 (1981) 687.
- 21 Übersichten: (a) K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 509; (b) K. Levsen und H. Schwarz, *Quart. Rev. Mass Spectrom.*, im Druck.
- 22 Zur Methode: H. Schwarz, G. Höhne, J.M. Blender und H.J. Veith, *Varian Application Note*, 40 (1979) 1.
- 23 H. Sakurai und F. Kondo, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) C46.
- 24 E.L. Eliel, C. Herrmann und J.T. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 1193.
- 25 F.C. Whitmore, L.H. Sommer, D.A. Digiorgio, W.A. Streng, R.E. van Strien, D.L. Bailey, H.K. Hall, E.W. Pietrusza und G.T. Kerr, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 475.
- 26 J. Schraml, V. Chvalovský, M. Mägi und E. Lippmaa, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 44 (1974) 854.
- 27 L. Boksányi, O. Liardon und E.S.A. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 717.
- 28 H. Sommer und F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 485.
- 29 A. Halasz, *Bull. Soc. Chim. France*, 8 (1941) 170.
- 30 A.W.P. Jarvie, A. Holdt und J. Thompson, *J. Chem. Soc.*, B (1969) 852.
- 31 R.J. Fessenden und J.S. Fessenden, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 3535.
- 32 M.S. Mankas, W.H. Hoffman, B. Lal und A.K. Bose, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (1975) 461.
- 33 Übersichtsartikel: O. Mitsunobu, *Synthesis*, (1981) 1.
- 34 B. Ciommer, G. Frenking und H. Schwarz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1503.
- 35 H. Thies, W. Franke und H. Schwarz, *Synthesis*, (1982) 587.