

**Preliminary communication**

**THERMOLYSE VON ( $\alpha$ -BROM- $\alpha$ -METHOXYMETHYL)SILANEN**

U. SCHUBERT\*, CH. STEIB,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

und K. WEISS

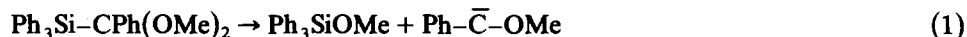
*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität, Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. Juni 1986)

**Summary**

When heated to 110°C,  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CBr}_2\text{OMe}$  (2) decomposes quantitatively to  $\text{Ph}_3\text{SiBr}$ , CO and MeBr. Formation of the intermediate bromo(methoxy)carbene is assumed. In contrast, thermolysis of  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CHBrOMe}$  (1) at 150°C, yields a mixture of products, the main component being  $\text{Ph}_2(\text{MeO})\text{Si}-\text{CHBrPh}$  (3).

Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Alkoxyalkylsilanen,  $\text{R}_3\text{Si}-\text{CR}'_2\text{OR}''$  wurden bisher drei unterschiedliche Reaktionsweisen beobachtet: Während  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CMe}(\text{OMe})_2$  Methanol unter Bildung von  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{MeO})\text{C}=\text{CH}_2$  abspaltet, zerfällt  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CPh}(\text{OMe})_2$  unter Carben-Freisetzung nach Gl. 1 [1].



Ein zu Gl. 1 analoges Thermolyseverhalten zeigen auch  $\text{Ph}_2\text{MeSi}-\text{CPh}_2\text{OMe}$  [1],  $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}(\text{OMe})_2$  [2],  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$  [3] und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{R})\text{OH}$  [4]. Neben diesen Zerfallsreaktionen wurden als dritte Reaktionsmöglichkeit auch Umlagerungen beobachtet, bei denen der  $\text{R}_3\text{Si}$ -Rest und die ans Sauerstoffatom gebundene Gruppe ( $\text{R}''$ ) ausgetauscht werden. Ein von Reetz et al. gefundenes Beispiel ist in Gl. 2 wiedergegeben [5] ( $\text{Ar} = \text{Aryl}$ ).



Bei der Thermolyse von  $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C}(\text{OEt})_2$  konnten wir als Hauptprodukte 3-Pentanon und  $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{O}$  nachweisen, für deren Bildung wir eine primäre Umlagerung analog Gl. 2 zu  $\text{Ph}_2\text{MeSiC}(\text{OEt})(\text{OSiMePh}_2)\text{Et}$  und anschließenden Zerfall nach Gl. 1 annehmen [6].

Ein völlig unterschiedliches Verhalten zeigen  $\alpha$ -Halogenalkylsilane. Brook et al. fanden, dass beim Erhitzen von  $\text{R}_3\text{Si}-\text{CHXR}'$  bzw.  $\text{R}_3\text{Si}-\text{CPh}_2\text{Br}$  die Substituenten

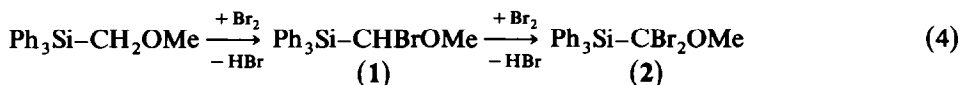
X und R nach Gl. 3 ausgetauscht werden [7] (eine ähnliche Umlagerung siehe Ref. 8).



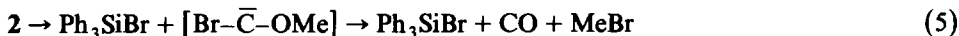
(X = F, Cl, Br, OTos, OAc)

Besonders interessant ist dabei der Unterschied zwischen  $\text{Ph}_2\text{MeSi}-\text{CPh}_2\text{OMe}$  (Zerfall analog Gl. 1 [1]) und  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CPh}_2\text{Br}$  (Umlagerung analog Gl. 3 [7]).

Das unterschiedliche Verhalten von  $\alpha$ -Alkoxy- und  $\alpha$ -Halogenalkylsilanen hat uns zur Untersuchung von Verbindungen veranlasst, die beide Substituenten am gleichen Kohlenstoffatom enthalten. ( $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -methoxymethyl)triphenylsilan (**1**) ist durch Umsetzung äquimolarer Mengen an Brom und Methoxymethyltriphenylsilan in  $\text{CCl}_4$  leicht zugänglich (Gl. 4). Zwei Äquivalente Brom ergeben das Dibrom-Derivat **2** (Gl. 4); ein Überschuss an Brom spaltet die Si-C-Bindung unter Bildung von  $\text{Ph}_3\text{SiBr}$ .



**2** zerfällt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ( $98^\circ\text{C}$ ) quantitativ in Bromtriphenylsilan, Methylbromid und Kohlenmonoxid (Gl. 5).  $\text{Ph}_3\text{SiBr}$  wurde durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe, MeBr und CO durch Differential Scanning Calorimetrie, gekoppelt mit Quadrupol Massenspektroskopie nachgewiesen.



In Analogie zur thermischen Zersetzung von 3-Chloro-3-methoxydiazirin, bei der die in Abwesenheit von Abfangreagentien als Hauptprodukte entstehenden Verbindungen CO und Methylchlorid dem heterolytischen Zerfall von Chlor(methoxy)carben zugeschrieben werden [9], nehmen wir auch bei der Thermolyse von **2** die primäre Bildung von Brom(methoxy)carben an. Zerfall von Alkoxy-carbenen unter CO-Eliminierung ist auch an anderen Beispielen beobachtet worden [10].

Im Gegensatz zur Thermolyse von **2**, die quantitativ nach Gl. 5 erfolgt, erhält man beim Erhitzen von **1** über seinen Schmelzpunkt ( $115^\circ\text{C}$ ) ein sehr komplexes Gemisch mehrerer Verbindungen. Hauptprodukt (in 17% Ausbeute isoliert) ist **3**, welches durch Platzwechsel des MeO- und eines Phenylsubstituenten aus **1** gebildet wird (Gl. 6).



Diese Umlagerung entspricht der thermisch induzierten Reaktion von  $\alpha$ -Halogenalkylsilanen (Gl. 3), ist aber für  $\alpha$ -Alkoxyalkylsilane ungewöhnlich. Dass bei der Thermolyse von **1** konkurrierend zum Ph/MeO-Platzwechsel auch Ph/Br-Austausch stattfindet, lässt sich nur aufgrund eines indirekten Hinweises vermuten: wir konnten zwar im Thermolysegemisch  $\text{Ph}_2\text{BrSi}-\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}$  nicht beobachten,

es war aber IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, gaschromatographisch und durch seinen Geruch eindeutig Benzaldehyd nachzuweisen. Da der Phenylrest nur aus der  $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Gruppe stammen kann, muss Si/C-Wanderung eines Phenylrestes ein Teilschritt der Bildung von Benzaldehyd sein. Neben einigen noch unidentifizierten Verbindungen konnten wir im Thermolysegemisch von **1** Spuren von  $\text{Ph}_3\text{SiOMe}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ , CO und  $\text{Br}_2$  nachweisen.

Während also das Dibrom-Derivat **2** beim Erhitzen ausschliesslich in  $\text{Ph}_3\text{SiBr}$  und Brom(methoxy)carben bzw. dessen Folgeprodukte zerfällt, dominieren beim Monobrom-Derivat **1** unter gleichen Bedingungen Umlagerungsreaktionen. Dem dramatischen Unterschied im Thermolyseverhalten der Verbindungen **1** und **2** können wir uns noch nicht erklären.

### Experimentelles

*Ph<sub>3</sub>Si-CHBrOMe (1).* Eine Lösung von 1.62 g (5.3 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Si-CH}_2\text{OMe}$  [11] in 40 ml  $\text{CCl}_4$  wird tropfenweise mit 0.27 ml (5.3 mmol)  $\text{Br}_2$  in 20 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt, so dass sich jeder Tropfen entfärbt. Anschliessend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, von wenig Ungelöstem abfiltriert und bei  $-30^\circ\text{C}$  auskristallisiert. Farbl. Feststoff; Ausb. 1.23 g (61%). Fp.  $115^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 62.74; H, 4.91.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$  (383.37) ber.: C, 62.66; H, 5.00%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , rel. int. TMS)  $\delta$  7.8–7.3 (m, 15H, Ph), 6.2 (s, 1H, CH), 3.6 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  384 (0.04%,  $M^+$  rel.  $^{81}\text{Br}$ ), 369 (1.2,  $M - \text{CH}_3$ ), 303 (18.3,  $M - \text{Br}$ ), 276 (16.8,  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ ), 259 (100,  $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), 213 (23.4,  $\text{Ph}_2\text{SiOMe}$ ).

*Ph<sub>3</sub>Si-CBr<sub>2</sub>OMe (2).* Zu einer Lösung von 0.80 g (2.6 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Si-CH}_2\text{OMe}$  [11] in 25 ml  $\text{CCl}_4$  wird eine Lösung von 0.27 ml (5.3 mmol)  $\text{Br}_2$  in 20 ml  $\text{CCl}_4$  getropft. Aufarbeitung wie oben. Farbloser Feststoff, Ausb. 0.88 g (73%). Fp.  $98^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 52.19; H, 3.81.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{OSi}$  (462.27) ber.: C, 51.96; H, 3.93%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , rel. int. TMS)  $\delta$  8.0–7.3 (m, 15H, Ph), 3.9 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

*Thermolyse von 2.* **2** wird in einem Schlenkrohr mit angeschlossenem Überdruckventil 30 min. auf ca.  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen kann im festen Rückstand nur  $\text{Ph}_3\text{SiBr}$  nachgewiesen werden. Analyse der gasförmigen Produkte erfolgte an einem Kalorimeter DSC 111 der Fa. Seteram mit gekoppeltem Massenspektrometer OMG 101 der Fa. Balzers.

*Thermolyse von 1.* 0.87 g (2.3 mmol) **1** wurden in einem geschlossenen Schlenkrohr bei leichtem Unterdruck 12 h auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei wurden die flüchtigen Produkte an einen auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Finger kondensiert und anschliessend gaschromatographisch (Quarzkapillarsäule PB OV 210/Q), sowie IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Als eine der beiden Komponenten konnte Benzaldehyd durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert werden. Das Gaschromatogramm des öligen Rückstandes zeigte 10 Peaks unterschiedlicher Intensitäten. Der ölige Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, von Ungelöstem filtriert und bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert. Dabei fallen 0.15 g (17% Ausb.) von **3** als farbloser Feststoff aus. Fp.  $61^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 62.97; H, 5.09.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$  (383.37) ber.: C, 62.66; H, 5.00%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , rel. int. TMS)  $\delta$  7.85–7.35 (m, 10H, Si-Ph), 7.3 (s, 5H, C-Ph), 4.8 (s, 1H, CH), 3.65 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  384 (0.04%,  $M^+$  rel.  $^{81}\text{Br}$ ), 303 (1.1,  $M - \text{Br}$ ), 213 (100,  $\text{Ph}_2\text{SiOMe}$ ), 183 (83.5,  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ). IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ -Küvetten)  $\nu(\text{Si-O-Me})$  2839(m), 1188(s), 1109(vs), 1082(vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden und Frau Elke Walther für tatkräftige Mithilfe.

### Literatur

- 1 A.G. Brook und P.J. Dillon, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4347.
- 2 W.H. Atwell, D.R. Weyenberg und J.G. Uhlmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2025.
- 3 P. Stang und D.P. Fox, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 1667.
- 4 A. Sekiguchi und W. Ando, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 5286.
- 5 M.T. Reetz und M. Kliment, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 797; M.T. Reetz, M. Kliment und N. Greif, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1083; M.T. Reetz, N. Greif und M. Kliment, *ibid.*, 111 (1978) 1095.
- 6 U. Schubert und H. Wagner, unveröffentlicht.
- 7 A.R. Bassindale, A.G. Brook, F.G. Jones und J.M. Lennon, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 332.
- 8 U. Schubert, Ch. Steib und S. Amberg, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4774.
- 9 N.P. Smith und I.D.R. Stevens, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 1931; N.P. Smith und I.D.R. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1979) 213; vgl. auch M.A. Kesselmayr und R.S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 99.
- 10 R.J. Crawford und R. Raap, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1963) 370; R.M. McDonald und R.A. Krueger, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 488; A.M. Foster und W.C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5777.
- 11 J.M. Bellama und L.A. Harmon, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 482.