

SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$ UND $(R_2M-Hg)_n$
($M=C, Si, Ge, Sn$)

IX*. REDUKTIVE SILYLIERUNG VON CARBONYLVERBINDUNGEN
MITTELS BIS(TRIMETHYLSILYL)-QUEECKSILBER

GUIDO NEUMANN** und WILHELM P. NEUMANN***

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 20. März 1972)

SUMMARY

Aromatic aldehydes are reductively dimerised by $Me_3Si-Hg-SiMe_3$ (I), yielding bis(*O*-silyl)hydrobenzoin derivatives. 1,2-Diketones undergo 1,4-addition with formation of bis(*O*-silyl)enediols, while esters of conjugated dicarboxylic acids give *O*-silyl ketene acetals: maleic ester yields mainly the *C,O*-bissilyl derivative (1,4-addition), whereas fumaric and ethylene tetracarboxylic esters yield mainly the corresponding *O,O*-bissilyl products (1,6-addition). 1,2- and 1,4-quinones are readily transformed by (I) to the corresponding bis(*O*-silyl)benzenoid system.

Because of length and the high polarisability of the Si-Hg bonds, it is not surprising, that a variety of reaction mechanisms is involved here. All these reactions proceed much faster in HMPT as solvent than in benzene. The rate determining step has been shown in several cases to be a nucleophilic attack of (I): presumably this is generally valid for most of the reactions studied here. The subsequent reaction steps may involve free radicals. In other cases, however, the primary step is a radical one, e.g. with quinones.

The reactivity of (I) is greatly affected by traces of impurities e.g., still present from the synthesis.

ZUSAMMENFASSUNG

$Me_3Si-Hg-SiMe_3$ (I) dimerisiert aromatische Aldehyde reaktiv zu Bis-*O*-silylhydrobenzoinen. Mit 1,2-Diketonen entstehen unter 1,4-Addition Bis-*O*-silyl-enediole, mit konjugierten Diestern *O*-Silyl-ketenacetale. Maleinester geht dabei hauptsächlich 1,4-Addition zum *C,O*-Bissilyl-Derivat ein, Fumar- und Äthylente-

* Für VIII. Mitteilung siehe Ref. 2; Kurzmitteilung siehe Ref. 3.

** Teil einer Dissertation¹.

*** Teilweise vorgetragen im Colloquium des Instituts für Theoret. Grundlagen der Chem. Technik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, am 4.4.1970, und des Instituts für Petrochem. Prozesse, Akademie der Wissenschaften der SSR Aserbeidschan, Baku-Sumgait, am 1.9.1971.

tracarbonsäure-ester 1,6-Addition zum *O,O*-Bissilyl-Derivat. 1,2- und 1,4-Chinone führen mit (I) glatt zum entsprechenden bis-*O*-silylierten benzoiden System.

Wegen der grossen Länge und hohen Polarisierbarkeit der Si-Hg-Bindungen darf es nicht überraschen, dass unterschiedliche Reaktionsmechanismen den beschriebenen Umsetzungen zugrunde liegen. Alle Umsetzungen verlaufen in HMPT als Lösungsmittel weit schneller als in Benzol. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt wird in einigen Fällen ein nucleophiler Angriff von (I) gefunden und darf für die meisten der übrigen Beispiele angenommen werden. Die Folgereaktionen können jedoch auch radikalische Schritte enthalten. In anderen Fällen, z.B. bei den Chinonen, ist auch der Primärschritt radikalisch.

Die Reaktivität von (I) hängt stark ab von beigemengten Spuren, z.B. von der Darstellung her.

EINLEITUNG

Verbindungen des Typs $R_3M-Hg-MR_3$ ($M = C, Si, Ge, Sn$) haben in neuerer Zeit erhebliches Interesse gefunden, sowohl wegen ihrer vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten wie auch wegen der hierbei denkbaren Mechanismen. Besonders ausführliche Beiträge haben auf diesem Gebiet die Arbeitsgruppen Razuvaev, Vjazankin *et al.*^{3-12a} sowie Eaborn, Jackson *et al.*¹³⁻¹⁸ geliefert.

Wir sind an Reaktionen solcher Verbindungen mit Mehrfachbindungssystemen interessiert und benutzen dabei als Modells substanz Bis(trimethylsilyl)quecksilber $(CH_3)_3Si-Hg-Si(CH_3)_3$ (I). Dieses verhält sich gegenüber Azoverbindungen und Stickstoff-Heterocyclen als dipolares Reagenz^{19a}, dessen Reaktivität in HMPT stark erhöht wird. In einigen Fällen konnte der Primärschritt als nucleophiler Angriff von (I) auf den Partner identifiziert werden. In der Regel wird dabei zunächst nur eine Si-Hg-Bindung gespalten. Im folgenden befassen wir uns mit Umsetzungen von (I) mit aromatischen Aldehyden, Dicarbonylverbindungen, Chinonen und weiteren Carbonylverbindungen.

ERGEBNISSE

(1) Aldehyde

Während aliphatische Aldehyde, wie Propionaldehyd oder Butyraldehyd, sehr träge und unvollständig in benzolischer Lösung mit (I) reagieren, setzen sich aromatische Aldehyde unter denselben Bedingungen schon bei 20° leicht und vollständig gemäss Gl. (1) zu Bis(*O*-trimethylsilyl)-hydrobenzoinen (II) um, siehe Tabelle 1.

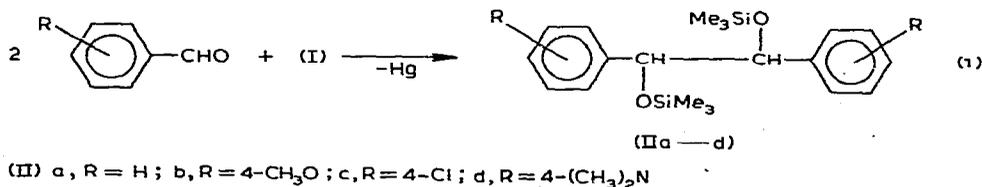


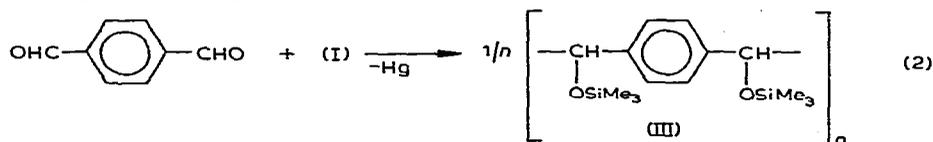
TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON (I) MIT AROM. ALDEHYDEN 4-R-C₆H₄-CHO GEMÄSS Gl. (1)

R	Reaktionsprodukte (IIa-d)			Hydrolyseprodukte aus (IIa-d)						
	Ausb. (%)	NMR-Daten Lösungs- mittel	δ (ppm) (Intensitätsverh.)	Analyse		Ausbeute (%)	Analyse			
				Gef. (Ber.) (%)	C		H	Gef. (Ber.) (%)	C	H
H	74 (IIa)	C ₂₂ H ₃₀ O ₂ Si ₂ farbl. Öl ^a Sdp. 108-110°/5·10 ⁻³ Schmp. 35-40°	(CD ₃) ₂ CO aliph. CH Me ₃ Si- arom. CH	4.57/4.77 (1/1) Singul. -0.24/0.07 (9/9) Singul. 7.26 (10) Multipl.	67.56 (66.98)	8.14 (8.43)	60	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ farbl. Blättchen Schmp. 130-132°	78.43 (78.48)	6.63 (6.59)
CH ₃ O	92 (IIb)	C ₂₂ H ₃₄ O ₄ Si ₂ farbl. Öl ^a Sdp. 155-160°/10 ⁻³	C ₆ D ₆ aliph. CH Me ₃ Si- CH ₃ O- arom. CH	4.65/4.79 (1/1) Singul. -0.14/0.07 (9/9) Singul. 3.39/3.47 (3/3) Singul. 7.14 (8) Multipl.	62.78 (63.11)	7.98 (8.18)	77	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ farbl. Tafeln ^b Schmp. 172-173°	70.07 (70.05)	6.39 (6.61)
Cl	70 (IIc)	C ₂₀ H ₂₆ Cl ₂ O ₂ Si ₂ farbl. Öl ^a Sdp. 140-142°/4·10 ⁻² Schmp. 135-137°	CCl ₄ aliph. CH Me ₃ Si- arom. CH	4.38/4.56 (1/1) Singul. -0.23/-0.03 (9/9) Singul. 6.99/7.24 (4/4) Multipl./Singul.	56.40 (56.19)	6.61 (6.60)	78	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ farbl. Prismen ^c und Nadeln; Schmp. 100-115°	59.22 (59.39)	4.12 (4.27)
(CH ₂) ₂ N	72 (IIId)	C ₂₄ H ₄₀ N ₂ O ₂ Si ₂ farbl. Öl ^a Sdp. 183-185°/10 ⁻³ Schmp. 64-65°	C ₆ D ₆ aliph. CH Me ₃ Si- (CH ₂) ₂ N- arom. CH	4.85/4.96 (1/1) Singul. -0.04/0.17 (9/9) Singul. 2.52/2.61 (6/6) Singul. 6.71/7.48 (4/4) Multipl.	64.40 (64.81)	8.91 (9.06)	48	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ farbl. Nadeln ^b Schmp. 175-177°	71.92 (71.97)	8.07 (8.05)

^a Die Öle erstarren beim Stehenlassen zu farbl. Kristallen. ^b Schmp. identisch mit Literaturwerten (D, L- und meso-Form). ^c Nadeln (mech. aussortiert); Schmp: 103-134°.

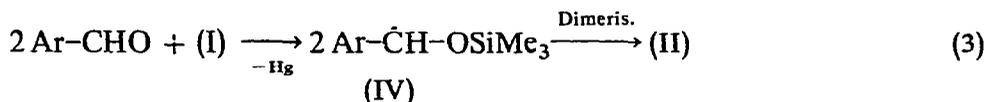
Dagegen bildet Terephthalaldehyd das erwartete Polymer (III), wobei die Reaktion träger zu Ende geht:



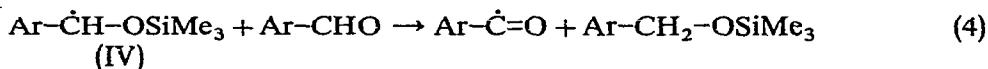
Gl. (1) und (2) verlaufen praktisch quantitativ, Nebenprodukte konnten nicht beobachtet werden. Die Verbindungen liessen sich einwandfrei identifizieren, siehe im Versuchsteil.

Wässriges Methanol hydrolysiert die Produkte (II) leicht zu entsprechend substituierten Hydrobenzoinen, siehe Tabelle 1. Aus deren NMR-Spektren folgt, dass *D,L*- und *meso*-Form zu gleichen Anteilen entstehen*.

Für diese Umsetzungen zogen wir zunächst einen radikalischen Mechanismus in Betracht:



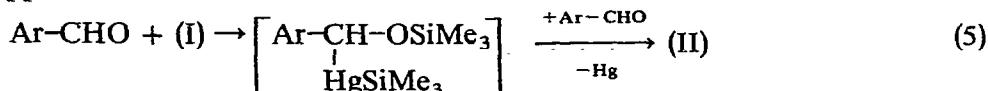
(Ein solcher wurde für analoge Umsetzungen aliphatischer und aromatischer Ketone vorgeschlagen^{16,20-23}). Jedoch muss in diesem Falle der einheitliche Verlauf der Umsetzung (1) überraschen. Zumindest teilweise müsste das intermediäre Radikal (IV) durch den starken Radikalfänger Aldehyd zur Benzyloxy-Verbindung abgefangen werden, bevor es dimerisieren kann:



Wir konnten jedoch ein solches Produkt, selbst beim Eintropfen einer benzolischen Lösung von (I) in einen Überschuss des Aldehyds, nicht beobachten. Auch hier erhielten wir ausschliesslich ein Produkt, nämlich (II). Zudem konnten freie Radikale mittels ESR-Spektroskopie weder während des Ablaufes der Reaktion (1) noch durch Erhitzen des Produktes (IIa) nachgewiesen werden.

Demnach ist ein polarer Mechanismus in Betracht zu ziehen. Hierfür spricht auch, dass alle Reaktionen nach Gl. (1) in HMPT weit schneller ablaufen als in Benzol.

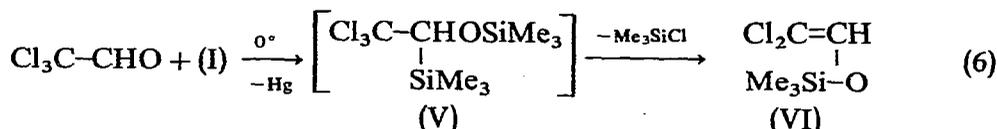
Wir schlagen für den Primärschritt einen nucleophilen Angriff an der Carbonylgruppe vor:



Substituenteneinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit werden noch untersucht.

Einfache aliphatische Aldehyde reagieren nicht oder nur träge, doch ist mit der stark polarisierten Carbonylgruppe im Chloral glatte Umsetzung zu erzielen, Gl. (6). Exotherm wird Trimethylchlorsilan eliminiert. Das nicht fassbare Primärprodukt dürfte Struktur (V) haben:

* Gleiche sterische Verhältnisse fanden R. Calas *et al.*²⁰ bei einem Produkt (IIa), das sie auf anderem Wege erhielten.



Es entsteht das Trimethylsilyl-Derivat des Dichlor-vinylalkohols (VI). Dessen Hydrolyse ergibt erwartungsgemäss Dichlor-acetaldehyd.

Die Stärke der Polarisierung der Carbonylgruppe ist offenbar für Eintreten und Geschwindigkeit der Umsetzung verantwortlich. Dies wird dadurch bestärkt, dass wir Ester und Lactone, deren Carbonylaktivität gering ist, nicht mit (I) umsetzen konnten. Auch Na-Benzolat, das praktisch keine Carbonylaktivität mehr besitzt, reagiert selbst bei 60° in HMPT nicht²⁴. Ester kann man dagegen mit Mg/HMPT/ Me_3SiCl unter 1,2-Addition an der Carbonylgruppe di-silylieren^{25,26}.

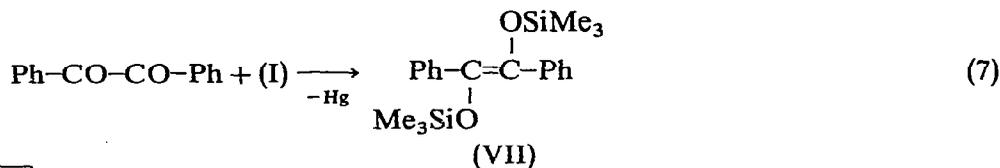
Mit aliphatischen Ketonen treten typische Disproportionierungsprodukte intermediärer Radikale auf¹⁶. Die gleiche Produktverteilung findet man bei der Umsetzung der Ketone mit Natrium und anschliessend mit Me_3SiCl ²³. Das Auftreten freier Radikale bei der Reaktion von Cyclohexanon mit (I) folgt auch daraus, dass das als Lösungsmittel verwendete 1-1-Gemisch Styrol/Methylmethacrylat in ein 1-1-Kopolymerisat umgewandelt wird¹⁶. Neben dem in unseren Reaktionen vorliegenden polaren Mechanismus, Gl. (1), (2), (5), (6), ist also bei weniger polarisierten Carbonylverbindungen auch ein radikalischer möglich. Der Mechanismus dürfte in jedem Fall durch die Reaktionsbedingungen zu beeinflussen sein. Bei der grossen Länge und leichten Polarisierbarkeit der Si-Hg-Bindung ist nicht verwunderlich, dass von Fall zu Fall polare oder radikalische Mechanismen auftreten.

Katalytische Effekte

Es fiel uns auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Wiederholung eines Versuches unter scheinbar gleichen Bedingungen mitunter sehr verschieden waren. Darstellungsmethode und Reinheit der eingesetzten Verbindung (I) waren dabei ausschlaggebend. Verwendeten wir zur Darstellung von (I) (s. Beschreibung der Versuche) Quecksilber, das über 25proz. Salpetersäure gereinigt war, so verlief die Bildung von (I) rascher. Jedoch war seine Reaktivität geringer. Verwendeten wir dagegen destilliertes Quecksilber, so entstand (I) zwar langsamer, jedoch war es erheblich reaktiver. Seine Reaktivität wird weiter gesteigert, wenn man kleine Mengen an Me_3SiCl zusetzt*.

(2) 1,2-Diketone

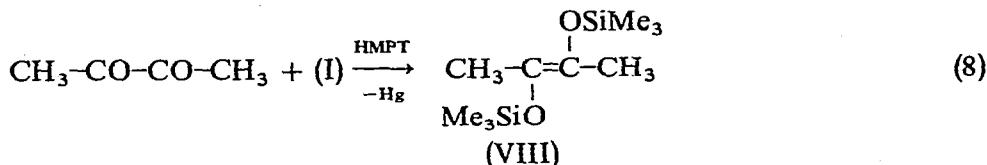
Benzil reagiert in Benzol langsam, aber vollständig, unter 1,4-Addition am Sauerstoff²⁴, Gl. (7). Hierbei tritt ein deutliches ESR-Signal auf**.



* Unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei Umsetzungen von (I) mit Aceton, Acetophenon und Cyclohexanon sind auf die verschiedenen Darstellungsweisen von (I) zurückzuführen, vgl. Ref. 16. 23 und 3.

** Dieses wird näher untersucht (B. Schroeder, unveröffentlicht).

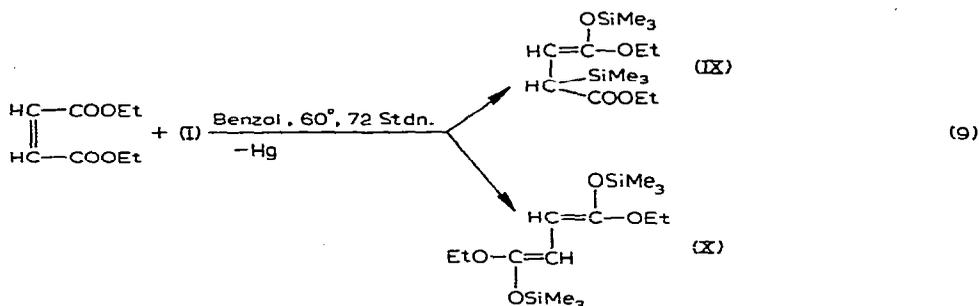
Am Kalottenmodell ist für (VII) die *trans*-Form wahrscheinlicher. Feuchte Luft und selbst EtOH/H₂O bei 60° wirken nur sehr langsam ein, dagegen entsteht mit Salzsäure das entsprechende Endiol, das in bekannter Weise²⁸ an der Luft leicht zu Benzil oxidiert wird. Diacetyl reagiert in benzolischer Lösung nicht mit (I), geht aber in HMPT schon bei Raumtemperatur exotherm eine analoge 1,4-Addition am Sauerstoff ein:



Die *trans*-Struktur von (VIII) ist mittels NMR- und IR-Spektroskopie bewiesen. Mit MeOH/NaOH entsteht an der Luft Diacetyl zurück, da das intermediäre Butendiol-2,3 in alkalischem Medium von O₂ leicht oxidiert wird²⁸. Ein cyclischer Übergangszustand von Diacetyl mit (I) ist als Mechanismus auszuschließen, da überwiegend das *trans*-Produkt entsteht. Während der Reaktion lässt sich ein verwaschenes ESR-Signal beobachten, das jedoch identisch ist mit dem in HMPT allein auftretenden. Das Lösungsmittel HMPT dürfte mit (I) einen Donator-Acceptor-Komplex bilden, in dem die Si-Hg-Bindung gelockert ist. In einem folgenden Ein-Elektronenübergang auf das Diketon könnten sich Semidion-Radikale bilden, die in HMPT erheblich stabiler als in anderen Lösungsmitteln sind²⁹. Für solche Radikale ist eine Rotfärbung zu erwarten³⁰. Eine solche wird tatsächlich beobachtet, sie verschwindet gegen Ende der Reaktion. Allerdings färben sich auch Lösungen von (I) in HMPT allmählich rot¹.

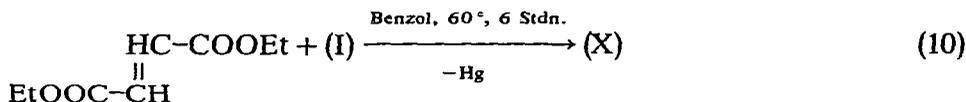
(3) Konjugierte Diester²⁴

Orientierende Versuche zeigten uns, dass hier 1,4- und 1,6-Additionen zu verschiedenen *O*-silyl-Ketenacetalen miteinander konkurrieren. Sterische Einflüsse sind stark. Aus Maleinsäure-diäthylester entstehen ca. 70% 1,4-Addukt (IX) und 20% 1,6-Addukt (X), Gl. (9):



Die Produkte konnten nicht getrennt werden. Deshalb wurden sie anhand der Hydrolyseprodukte EtO₂C-CH(-SiMe₃)-CH₂-CO₂Et (XI) und EtO₂C-CH₂-CH₂-CO₂Et (XII) identifiziert.

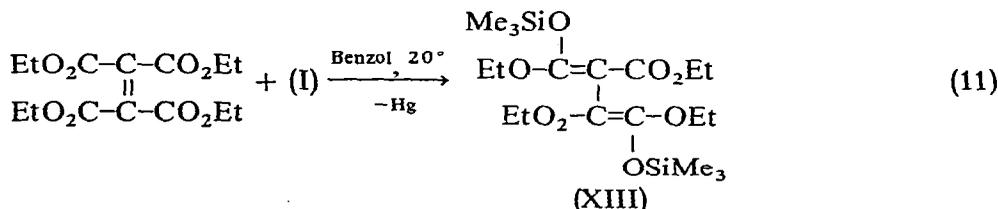
Fumarsäure-diäthylester reagiert dagegen fast ausschliesslich zum 1,6-addukt (X) und zudem weit schneller, Gl. (10):



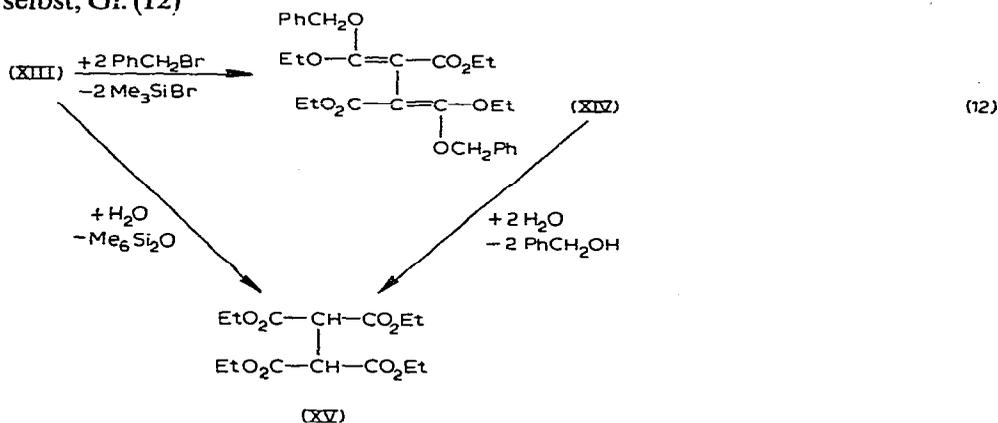
Hydrolyse in EtOH/H₂O spaltet alle Si-O-Bindungen, wobei Bernsteinsäureester (XII) entsteht. Das ausserdem zu erwartende 1,4-Addukt entsteht zu höchstens 6%.

Wir nehmen zur Bildung von (IX) und (X) einen Mehrstufen-Mechanismus an. Nach Ausbildung der ersten Ketenacetal-Gruppe kann die zweite COOEt-Gruppe nur aus der *trans*-Stellung heraus reagieren. Beim Fumarester geschieht dies schnell, es entsteht fast nur 1,6-Addukt (X). Beim Maleinester ist vorher eine Rotation um die zentrale C-C-Bindung nötig. Mit dieser konkurriert erfolgreich die Bildung des (thermodynamisch ungünstigeren) 1,4-Adduktes (IX). Es liegt also eine kinetisch kontrollierte Reaktion vor.

Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester addiert (I) in Benzol bei 20° vollständig. Für das entstehende Produkt hatten wir ursprünglich nach den seinerzeit verfügbaren analytischen Daten die Struktur eines 1,4-Adduktes angenommen^{19b}. Jedoch spricht das NMR-Spektrum eindeutig für eine gleichartige Bindung aller Silyl-Gruppen. Auch sind diese sämtlich leicht mittels Wasser abzuspalten. Tatsächlich findet also 1,6-Addition zu (XIII) statt:



Struktur (XIII) wird auch durch Umsetzung mit Benzylbromid zu (XIV) und nachfolgende Hydrolyse zu (XV) gestützt. (XV) entsteht auch durch Hydrolyse von (XIII) selbst, Gl. (12).



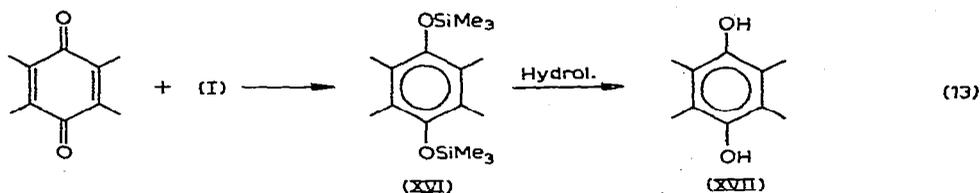
Dagegen reagiert Bis(triäthylgermyl)quecksilber mit Äthylen-tetracarbonsäuretetraäthylester unter 1,4-Addition. Eingehende spektroskopische Untersu-

chungen²⁴ bestätigen die ursprünglich für das Produkt angenommene Struktur^{19b}.

Der Mechanismus dieser Reaktionen könnte, wie oben erwähnt, mehrstufig sein oder aber über cyclische Übergangszustände mit mehr als 4 Gliedern verlaufen (Analoge cyclische Übergangszustände wurden beim Pyrazin^{19a} wahrscheinlich gemacht. Während der Umsetzung von Äthylen-tetracarbonsäuretetraäthylester mit (I) tritt zwar ein schlecht aufgelöstes ESR-Signal auf (dieses kann nicht von Me₃Si-Radikalen stammen), jedoch wird das als Lösungsmittel verwendete Gemisch Styrol/Methacrylat nicht polymerisiert. Freie Radikale treten also offenbar nicht auf.

(4) Chinone

Versuche von Eaborn *et al.*^{*,16} sowie eigene Versuche³ zeigten, dass Benzochinon in benzolischer Lösung exotherm mit (I) reagiert. Analoge Ergebnisse erzielten wir mit 1,2- und 1,4-Naphthochinon, Anthrachinon sowie Chloranil, stets analog zu Gl. (13). Einzelheiten siehe Tabelle 2.

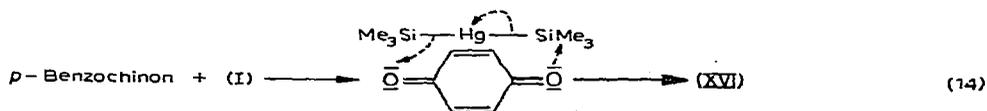


Während die Benzol- und Naphthalin-Derivate schon bei Raumtemperatur und exotherm reagieren, erfordert das Anthrachinon längeres Erhitzen. Chloranil wird nur am Sauerstoff angegriffen. Chlorabspaltung findet nicht statt. Hydrolyse der bis-O-silylierten Hydrochinone (XVI) liefert die entsprechenden freien Hydrochinone (XVII). Beim Derivat des Chloranils wirkt bereits reines Äthanol spaltend.

Am Beispiel des Anthrachinons konnte gezeigt werden, dass während der Reaktion freie Radikale entstehen. Eine Deutung des ESR-Spektrums war noch nicht möglich, da sich vermutlich zwei Radikal-Signale überlagern.

Analoge O-Silyl-hydrochinone erhielten Bouas-Laurent *et al.*³⁵, indem sie das entsprechende Chinon mit Me₃SiCl und Mg in THF umsetzten. Eine Ausnahme bildete bei diesen Autoren das 9-Methylen-anthron, das in schlechter Ausbeute unter Dimerisierung das 1,2-Bis(10-trimethylsiloxy)-anthracenyl-9-äthan bildet. Die Autoren geben einen radikalischen 2-Stufen-Mechanismus an und erklären die Farbvertiefung während der Umsetzung durch Auftreten freier Radikale. Ein weiteres Argument sehen sie in der Dimerisierung des relativ stabilen 9-Methylen-10-trimethylsiloxy-anthracenyl-Radikals.

Auch für die Umsetzung des Benzochinons wird ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen¹⁶. Jedoch dürfte von Fall zu Fall als Alternative ein polarer Mehrzentren-Mechanismus, Gl. (14), in Betracht zu ziehen sein, wobei die Reaktionsbedingungen wichtig sind:



* In früheren Versuchen erhielten diese Autoren¹³ nur geringe Ausbeuten. Siehe hierzu unsere Bemerkungen unter "Katalytische Effekte".

TABELLE 2

UMSETZUNGEN VON $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$ MIT CHINONEN NACH GL. (13)

Reaktionsprodukte (XVI)		Hydrolyseprodukte (XVII)							
Ausb. (%)	Eigenschaften	NMR-Daten Lösungsmittel; δ (ppm) (Intensitätsverh.)	IR-Absorpt. (cm^{-1})	Analyse Gef. (Ber.) (%)		Analyse Gef. (Ber.) (%)			
				C	H	C	H		
69	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ rotes Öl ^a Sdp. 105°/0,25	CCl_4 ; $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0,24 (9) Singul. arom. CH: 6,78 (1) Singul. arom. CH (A_2B_2 -Spektl.): 7,46/8,28 (1/1) Multipl.	Si-O-C (1078)	63,53 (63,10)	7,94 (7,94)	44	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ Farbl. Nadeln Schmp. 170-171 ^{od}	74,51 (74,98)	5,30 (5,03)
73	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ gelbes Öl ^a Sdp. 87-88°/5 · 10 ⁻³ Schmp. 85-87° (Ligroin)	HDB; $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0,24/0,30 (3/3) Singul. arom. CH: 7,57 (2) Multipl.	Si-O-C (1090)	62,90 (63,10)	8,10 (7,94)	53	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ Farbl. Blättchen Schmp.: 101-102 ^{od}	74,62 (74,98)	5,29 (5,03)
90	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Si}_2$ farbl. Öl ^a Sdp. 130°/10 ⁻² Schmp. 70-71 ^{ob}			37,02 (36,74)	4,67 (4,63)	63	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$ farbl. Prismen Schmp. 238-240 ^{od}	29,21 (29,07)	0,87 (0,81)
81	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$ gelbe, bei 366 nm blau fluoresz. Tafeln Schmp.: 120-121 ^{oc}	CCl_4 ; $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0,30 (9) Singul. arom. CH (A_4B_4 -Spektl.): 7,38/8,16 (2/2) Multipl.	Si-O-C (1073)	67,86 (67,75)	7,06 (7,39)				

^a Die Öle erstarren beim Stehenlassen. ^{b,c} Schmp. identisch mit Literaturangaben, Ref. 34, 35. ^d Identisch mit Literaturwerten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktionen wurden in 2-Halskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Schwanzhahn durchgeführt. Vor Gebrauch wurden diese zweimal evakuiert, abgeheizt und mit Argon gefüllt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und unter Argon destilliert.

(I) wurde analog Ref. 27 dargestellt, indem man eine Na/Hg-Suspension (12.8 g Na in 1.86 kg Hg) mit 86 g (0.56 Mol) Me_3SiBr oder 61 g (0.56 Mol) Me_3SiCl mehrere Tage kräftig schüttelte. Die Reaktion ist beendet, wenn sich auf dem Hg schwarz-grüne Körner gebildet haben. Die Reaktion dauert bei Verwendung von dest. Hg etwa 4 mal länger als von Hg, das über 25 proz. HNO_3 gereinigt, anschliessend mit fliessendem Wasser und Aceton gewaschen und dann getrocknet war. Man isoliert (I) durch dreimalige Extraktion mit je 300 ml Benzol, zentrifugiert die Eluate und destilliert danach das Lösungsmittel ab. Spuren von Me_3SiX , $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ und Me_6Si_2 werden bei $40^\circ/10^{-3}$ mm entfernt. (Wenn nicht anders erwähnt, wurde (I), über dest. Hg dargestellt, verwendet.)

(I) und arom. Aldehyde ($R=\text{H}, \text{Cl}, (\text{CH}_3)_2\text{N}, \text{CH}_3\text{O}$) (Ergebnisse siehe Tab. 1)

Man tropft zu 3.47 g (10 mMol) (I) in Form einer ca. 1-mol. benzolischen Lösung 20 mMol frisch dest. arom. Aldehyd (krist. Aldehyde in benzolischer Lösung), wobei exotherm Hg quantitativ ausfällt. Katalytische Mengen von Me_3SiCl beschleunigen die Reaktion. Die blassgelbe bis farblose Mischung wird vom Hg abgetrennt und destilliert (siehe Tabelle 1). Nebenprodukte sind nicht vorhanden (NMR, GC).

Terephthalaldehyd

Man versetzt 1.34 g (10 mMol) Terephthalaldehyd mit 3.47 g (10 mMol) (I) in Form einer benzolischen Lösung und kocht 4 Stdn. am Rückfluss, wobei nach und nach ein grauer Festkörper ausfällt. Trennung des Polymerprodukts (III) von eingeschlossenem Hg war nicht vollständig möglich, da (III) in den gebräuchlichen org. Lösungsmitteln unlöslich ist. Das IR-Spektrum zeigt keine Aldehyd-Bande.

Hydrolyse der Produkte (II a-d)

Versetzt man die jeweilige Probe mit 5 ml MeOH und einigen Tropfen verd. NaOH, so erhält man nach kurzem Kochen am Rückfluss und Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels bei 15 mm die freien Hydrobenzoine (siehe Tabelle 1).

Umsetzung von (I) mit Chloral

3.47 g (10 mMol) (I) in Form einer etwa 1-mol. benzolischen Lösung werden tropfenweise bei 0° mit 1.47 g (10 mMol) frisch dest. Chloral versetzt, wobei sich das RG entfärbt und 1.98 g Hg ausfallen. Man trennt vom Hg ab und destilliert das Lösungsmittel, das 2.6 mMol Me_3SiCl und 1.9 mMol $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ enthält (GC, 50 m PPG; $T_s=50^\circ$). Durch anschliessende Destillation bei 15 mm können in einer vor der Pumpe befindlichen Kühlfalle weitere 4.8 mMol Me_3SiCl (mit Spuren von Benzol, $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ und Me_6Si_2) isoliert werden, während Rohprodukt (VI) als farbl. Öl in 70-proz. Ausb. (1.29 g) anfällt. Dieses wurde durch präparative GC (6 m SE 30; $T_s=130^\circ$) nochmals gereinigt. Sdp.: $45-46^\circ/12$ mm, $n_D^{20}=1.4452$. (Gef.: C, 32.50; H, 5.58. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{OSi}$ ber.: C, 32.44; H, 5.44). NMR (Reinsubstanz): Singulets bei 0.23

(SiMe₃) und 6.67 ppm (CH) (9/1). IR: 3030 w (Vinylproton), 2960 s, 2900 m (aliph. CH), 1633 s ($\nu(C=C)$), 1258 s, 830–870 cm^{-1} ($\delta(SiMe_3)$, vermutlich überlagert von der C–Cl-Schwingung).

0.30 g (1.6 mMol) (VI) reagieren exotherm mit 2 ml MeOH. GC (2 m SE 30; $T_s=50^\circ$) zeigt (neben MeOH) Me₃SiOMe und Cl₂CHCHO an (Zuspritzen von Vergleichssubstanzen).

Benzoessäure-methylester

1.73 g (5.0 mMol) (I) in benzolischer Lösung und 1.36 g (10 mMol) frisch dest. Benzoessäure-methylester kocht man 4 Stdn. am Rückfluss, wobei sich nur eine Spur Hg abscheidet. Das NMR-Spektrum zeigt neben einer Spur Me₆Si₂O nur die unveränderten Ausgangsverbindungen an.

γ -Butyrolacton

1.73 g (5.0 mMol) (I) in benzolischer Lösung werden mit 0.86 g (10 mMol) γ -Butyrolacton 5 Stdn. am Rückfluss erhitzt, wobei eine Spur Hg ausfällt. IR- und NMR-spektroskopisch können neben etwas Me₆Si₂O keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Umsetzung von (I) mit 1,2-Diketonen

3.60 g (10.5 mMol) (I) in 33 ml Benzol rührt man 6 Tage bei 20° mit 2.20 g (10.5 mMol) Benzil, wobei sich Hg quantitativ abscheidet. Nach Abhebern entfernt man das Lösungsmittel bei 15 mm und kristallisiert den Rückstand zweimal aus EtOH um. Farblose Nadeln, Schmp. 108°, Ausbeute an (VII) 2.6 g = 75%. (Gef.: C, 68.11; H, 8.25. C₂₀H₂₈O₂Si₂ (356.6) ber.: C, 67.36; H, 7.91%.) Molgew. gef.: (MS) 356.

NMR (in CCl₄): Multipletts bei 7.80 und 7.30 (Ar–H), Singulett bei –0.13 ppm (Me₃Si), Intensität 2/3/9. IR: und a. 1150 cm^{-1} (Si–O).

Hydrolyse/Oxidation

1.0 g (VII) wird mit 1 ml H₂O + 5 ml EtOH + 1 Tropfen verd. HCl 1 Stunde auf 80° geheizt. Dann alkalisiert man mit 2 N NaOH, heizt an der Luft 10 Min auf 60° und engt stark ein, wobei gelbe Kristalle ausfallen: Benzil, Schmp. 92° (aus wenig EtOH) (IR-Spektrum, Misch-Schmp.).

Diacetyl

Zu einer 1-mol. benzolischen Lösung von (I) (1.73 g = 5.0 mMol) gibt man 0.43 g (5 mMol) frisch dest. Diacetyl. Sowohl bei 20° als auch nach 4-stdgm. Kochen kann keine Reaktion festgestellt werden. Tropft man jedoch zu 10.41 g (30.0 mMol) (I) in 10 ml HMPT (bis zum vollständigen Lösen muss man längere Zeit rühren, wobei sich die Lösung tiefrot färbt) langsam 2.58 g (30 mMol) frisch dest. Diacetyl, so fällt unter Rotfärbung exotherm Hg quantitativ aus. Nach vollständiger Diacetylgabe wird das RG sofort gelb. Man trennt vom Hg ab und fraktioniert über eine Fischer-Rohrspaltkolonne. Nach einem geringen Vorlauf erhält man zwei Fraktionen (Sdp.: 83–84°/13 mm und 84.5–85°/13 mm), wobei die erste (1.21 g = 17.3%) laut NMR 16% *cis*-2,3-Bis(trimethylsiloxi)-buten-2 enthält. NMR (in Benzol): vier Singuletts bei 0.13 (SiMe₃) 0.20 (SiMe₃) 1.73 (CH₃) 1.85 (CH₃) ppm. Intensität

3/0.5/0.16/1; IR: 2860–2990 vs (aliph. CH), 1255s, 840 vs (δ (SiMe₃)), 1210s (ν (Si–O–C)), 1627 cm⁻¹ w (ν (C=C)). 2. Fraktion: 2.35 g (33.7%) $n_D^{25} = 1.4171$ (vgl. Ref. 24); NMR-Spektrum der Reinsubstanz (ppm): 0.13 (Singulett), 1.77 (Singulett); Intensität 3/1. Das IR-Spektrum ist bis auf die weit schwächere Bande bei 1627 cm⁻¹ identisch mit dem der 1. Fraktion. Es liegt vermutlich die *trans*-Verbindung (VIII) vor, da deren C=C-Schwingung IR-inaktiv sein müsste. (Gef. C, 51.08; H, 10.18. C₁₀H₂₄O₂Si₂ ber. C, 51.66; H, 10.41%.)

Hydrolyse/Oxidation

Man versetzt 1.20 g (5.2 mMol) (VIII) an der Luft mit 2 ml MeOH und 1 ml verd. NaOH, wobei sich das RG erwärmt. Danach wird mit verd. HCl neutralisiert, 2 ml H₂O zugesetzt und das gebildete Diacetyl mit Äther extrahiert. Die über MgSO₄ getrocknete äther. Phase enthält (GC, 6 m SE 30; T_s = 50°) Diacetyl (Zumischen einer Vergleichsprobe).

Umsetzung von (I) mit konjugierten Diestern

Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester

3.20 g (9.25 mMol) (I) und 3.0 g (9.25 mMol) Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester werden in 10 ml Benzol 6 Stdn. bei 20° gerührt, Hg scheidet sich quantitativ ab. Laut NMR gehören 90% aller Me₃Si-Gruppen einer einheitlichen Verbindung an. Nach Absaugen des Benzols bleibt ein gelbes Öl; eine Probe zersetzt sich bei einem Destillationsversuch i. Vak. IR: < 3000, 1250, 850 (Me₃Si-), 1690 (C=O), 1575 (C=C-), 1280 (-CO₂Et), 1080 cm⁻¹ (Me₃Si-O).

NMR (in Benzol): Quartett bei 3.95 (-CO-OCH₂-CH₃), Triplett bei 1.06 (-OCH₂-CH₃), Singulett bei 0.42 ppm, Intensitäten 8/12/18. Es liegt in unreiner Form (XIII) vor.

Zu 1.0 g davon werden unter Luftausschluss bei 20° einige Tropfen H₂O gegeben. Exotherm entsteht Me₆Si₂O (nach Aufnahmen des RG in Benzol durch GC identifiziert); nach Absaugen des Benzols wird aus wenig EtOH umkristallisiert. Farblose Nadeln (Schmp. 69°) (XV). (Gef. C, 53.11; H, 7.06. C₁₄H₂₂O₈ (318.4) ber. C, 52.81; H, 6.98%.)

Weitere 1.0 g (ca. 1.9 mMol) Addukt reagieren exotherm mit 1.0 g (1.9 mMol) Benzylbromid bei 20°. Me₃SiBr wird mittels GC nachgewiesen. Nach Absaugen von Me₃SiBr bei 50°/12 mm bleibt ein farbloses Öl. IR: 1725 (C=O), 1635 cm⁻¹ (C=C) (XIV). Es wird mit einigen Tropfen H₂O versetzt; exotherm entstehen farblose Kristalle: Schmp. (aus EtOH), Misch-Schmp. und IR weisen sie als (XV) aus.

Maleinsäure-diäthylester

2.95 g (8.3 mMol) (I) werden mit 1.96 g (13.2 mMol) Maleinsäure-diäthylester in 8 ml Benzol bei 60° gerührt. Nach 72 Stdn. sind 1.6 g (97%) Hg ausgeschieden. Dabei nimmt die Intensität der C=O- und C=C-Bande (1640 cm⁻¹) des Maleinesters ab. Das bis 30°/12 mm Flüchtige wird in eine Kühlfalle abgesaugt; neben Benzol wird etwas Me₃Si-OEt (GC, Zumischen) nachgewiesen. Bei 20°/1 mm gehen 0.2 g = 20% Maleinester über (GC). Der Rückstand reagiert exotherm mit einem Gemisch 1 ml MeOH/0.2 ml H₂O. Dann wird alles bis 40°/12 mm Flüchtige in eine Kühlfalle gesaugt; hierin wird Me₆Si₂O nachgewiesen (GC). Im farblosen Hydrolysat (2 g) fehlen Banden bei 1680 und 1620 cm⁻¹; es zeigt eine breite C=O-Bande bei 1730

cm^{-1} . Zwei insgesamt 90% ausmachende Substanzen werden mittels präparativer GC abgetrennt (Säule: 6 m SE 30; $T_s = 170^\circ$).

Verbindung (1): (XII) (IR); Ausb. 23 Flächen-%.

Verbindung (2): IR: < 3000, 1250, 850 (Me_3Si-), 1725 (C=O), 1150 cm^{-1} ($-CO_2Et$). NMR (in CCl_4) (ppm): Quartett bei 4.05 ($-CO-O-CH_2-CH$), Multiplett mit Zentrum bei 2.42 ($CH-CH_2-$), Triplett bei 1.20 ($-CO-O-CH_2CH_3$), Singulett bei 0.08 (Me_3Si-), Intensitäten 4/3/6/9. Ausb. 67 Flächen-%. Es liegt also (XI) vor.

Fumarsäure-diäthylester

3.46 g (10 mMol) (I) werden mit 1.72 g (10 mMol) Fumarsäure-diäthylester 3 Stdn. bei 60° gerührt. Nach Zugabe weiterer 0.5 g (3 mMol) Ester und weiterem 3-stdgm. Erwärmen auf 60° ist Hg quantitativ ausgefallen. IR: (C=O), 1680 (C=C), 1625 cm^{-1} (C=C-); NMR: 22% nicht umgesetzter Fumarester, scharfe Me_3Si -Absorption. Das RG wird mit 2 ml MeOH/1 ml H_2O 24 Stdn. auf 80° erhitzt; das Hydrolysat enthält Me_6Si_2O (GC, Säule: 2m SE 30). Nach Entfernen von allem bis $30^\circ/12$ mm Flüchtigen wird das schwach gelbe Öl bei 150° (Säule: 6 m SE 30) mit präparativer GC aufgetrennt. Ausgangs-Ester (23 Flächen-%) und (XII) (32 Flächen-%) (Vergleich der IR- und NMR-Spektren) und zwei niedriger siedende Verbindungen werden isoliert. Durch Molgewichtsbestimmung (MS) sowie NMR- und IR-Analysen erweisen sie sich als Dimethyl- bzw. Methyl-äthyl-bernsteinsäureester, entstanden aus (XII) infolge Umesterung durch das oben erwähnte MeOH.

Eine weitere, zu ca. 5 Flächen-% im GC auftretende, höher siedende Komponente könnte auf Grund der Retentionszeit $EtO_2C-CH_2-(SiMe_3)-CH_2-CO_2Et$ sein, konnte aber wegen der geringen Menge nicht isoliert werden.

Umsetzung von (I) mit Chinonen

Umsetzungen von Chloranil, 1,4- und 1,2-Naphthochinon mit (I)

20mMol des Chinons werden in 5 ml Benzol aufgeschlämmt und tropfenweise mit 20 mMol (6.94 g) einer etwa 1-mol. penzolischen Lösung von (I) versetzt, wobei sich das RG während der exothermen Reaktion dunkel färbt und Hg amorph quantitativ ausfällt. Man trennt die Reaktionslösung von Hg ab, entfernt das Benzol und destilliert das Reaktionsprodukt (XVI). (Eigenschaften und spektroskopische Daten siehe Tabelle 2.)

Hydrolyse der Reaktionsprodukte (XVI)

10 mMol des Reaktionsprodukts (XVI) werden mit 10 ml MeOH und 1 ml konz. NaOH versetzt (bei 2,3,5,6-tetrachlor-1,4-bis(trimethylsiloxi)-benzol wird keine Lauge benötigt) und 30 Min am Rückfluss erhitzt. Danach neutralisiert man mit konz. HCl, saugt bei 10^{-3} mm alle flüchtigen Bestandteile ab und kristallisiert den Rückstand unter Luftausschluss um (Eigenschaften siehe Tabelle 2).

Anthrachinon

2.08 g (10 mMol) Anthrachinon, aufgeschlämmt in 3 ml Benzol, werden mit 3.47 g (10 mMol) einer benzolischen Lösung von (I) 4 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Die rote Lösung wird vom quantitativ ausgefallenen Hg abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibenden gelben, in Licht von 366 nm sehr stark blau fluoreszierenden Kristalle sind mit wenig Anthrachinon verunreinigt (DC: SIL G

UV/254*; Lfm.: Toluol/Aceton (95/5); KS) und können durch mehrfache frakt. Kristallisation aus Benzol gereinigt werden. In besserer Ausbeute erhält man das Reaktionsprodukt durch Reinigung mittels Trockensäulenchromatographie^{32,33} (Silica Gel** Akt. St. III; Lfm.: Toluol/Aceton (95/5) in einem abgedunkelten Raum. Wie mittels DC gezeigt werden konnte, ist das Reaktionsprodukt sehr lichtempfindlich (Eigenschaften siehe Tabelle 2.)

DANK

Wir danken Fräulein Erika Rolle für geschickte experimentelle Mitarbeit, wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Hilfe in Form von GC-, IR-, NMR-, MS- und Elementar-Analysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen bzw. wertvolle Chemikalien.

LITERATUR

- 1 G. Neumann, *Teil der Dissertation*, Universität Dortmund, 1971.
- 2 T. N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 17.
- 3 W. P. Neumann und G. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C59.
- 4 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und E. N. Gladyshev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151 (1963) 1326; N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev und T. G. Gurikova, *ibid.*, 155 (1964) 1108.
- 5 N. S. Vyazankin, O. A. Kruglaya, G. S. Kalinina und E. N. Gladyshev, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1595.
- 6 G. A. Razuvaev und N. S. Vyazankin, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 353.
- 7 O. A. Kruglaya, B. I. Petrov und N. S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2365.
- 8 N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev, E. A. Fedorova und G. A. Razuvaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 186 (1969) 1082.
- 9 Yu. A. Alexandrov, G. A. Razuvaev, V. N. Glushakova und V. Ya. Savukova, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 201.
- 10 E. N. Gladyshev, N. S. Vyazankin, V. S. Andreevichev, A. A. Klimov und G. A. Razuvaev, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C42.
- 11 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaya, *Z. Chem.*, 2 (1971) 53.
- 12 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1971) 205.
- 12a B. I. Petrov, O. A. Kruglaya und N. S. Vyazankin, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 299.
- 13 A. G. Beaumont, C. Eaborn, R. A. Jackson und R. W. Walsingham, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 297.
- 14 A. G. Beaumont, R. W. Bott, C. Eaborn und R. A. Jackson, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 671.
- 15 C. Eaborn, R. A. Jackson und R. W. Walsingham, *J. Chem. Soc.*, (1967) 2188.
- 16 A. G. Beaumont, C. Eaborn und R. A. Jackson, *J. Chem. Soc.*, B, (1970) 1624.
- 17 S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson und R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 59.
- 18 C. Eaborn, R. A. Jackson und M. T. Rahman, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 7.
- 19a H. P. Becker und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 57.
- 19b K. Kühlein, W. P. Neumann und H. P. Becker, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 870 (Kurztzmitteilung.)
- 20 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Piscioti und J. Dunogues, *C. R. Acad. Sci., Paris Ser. C*, 267 (1968) 322.
- 21 R. Calas, J. Dunogues, N. Duffaut und C. Biran, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 267 (1968) 494.
- 22 R. Calas, J. Dunogues, J.-P. Pillot, C. Biran und N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 43.
- 23 A. Sitzki und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 8 (1968) 427; K. Rühlmann, *Synth.*, 5 (1971) 229.
24. Versuche ausgeführt in Zusammenarbeit mit H. P. Becker: H. P. Becker, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1971.

* Polygram-Folien der Fa. Macherey & Nagel.

** "For dry column chromatography", Fa. Woelm.

- 25 R. Calas, J.-P. Picard, J. Dunogues und N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P33.
- 26 J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunogues und N. Duffaut, *J. Organometal Chem.*, 26 (1971) 183.
- 27 E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andrascheck, L. Kreuzbichler und E. Staude, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 516.
- 28 F. Klages, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Bd. I, 1, De Gruyter Verlag, Berlin, 1959, S. 447.
- 29 H. Normant, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1029.
- 30 Gattermann-Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, De Gruyter Verlag, Berlin, 1961, S. 196.
- 31 J. A. Pople, W. G. Schneider und H.-J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 35 (1957) 1060.
- 32 B. Loev und M. M. Goodman, *Chem. Ind.*, (1967) 2026.
- 33 B. Loev und K. M. Snader, *Chem. Ind.*, (1965) 15.
- 34 S. P. Narula, *Indian J. Chem.*, 5 (1967) 346.
- 35 H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade, C. Brigand und J.-P. Desvergue, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 270 (1970) 2167.

J. Organometal. Chem., 42 (1972)