

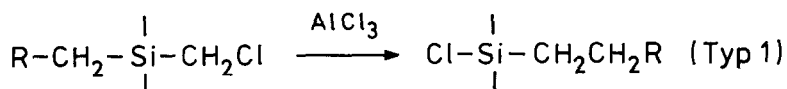
ZUR WAGNER-MEERWEIN-ANALOGEN 1,2-SiMe₃-VERSCHIEBUNG VON SILICIUM ZU
 KOHLENSTOFF BEI DER SPALTUNG VON [(TRIMETHYLSILYL)-SILYL]METHYL-ETHERN

G. Märkl, M. Horn und W. Schlosser

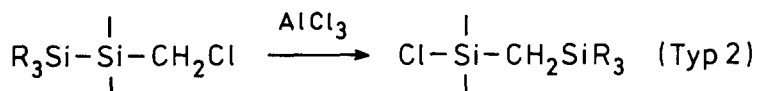
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Summary: The ether-cleavage of [(tristrimethylsilyl)-silyl]methyl-ether as well as aryl(alkyl)-[(bistrimethylsilyl)-silyl]methyl-ether with BCl₃, BBr₃ is accompanied by a 1,2-Me₃Si-migration from silicon to carbon.

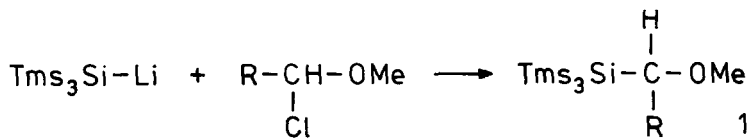
Während über 1,2-Alkyl-(Si → C)-Verschiebungen bei der Umsetzung von Alkyl-chlormethylsilanen mit AlCl₃ (Typ 1) mehrfach berichtet wurde [1], sind



1,2-R₃Si-(Si → C)-Verschiebungen (Typ 2) bislang nur an einigen wenigen Beispielen bei der Einwirkung von AlCl₃ auf Chlormethyldisilane von M. Kumada u. Mitarb. [2] beschrieben worden:



Wir berichten über neue Umlagerungen dieser Art bei der Etherspaltung von [(Tristrimethylsilyl)-silyl]methyl-ethern 1 und Aryl(Alkyl)-[(bistrimethylsilyl)-silyl]methyl-ethern 5. Die Ether 1 erhält man durch Umsetzung von [Tris-(trimethylsilyl)-silyl]lithium [Spaltung von [Tetrakis-(trimethylsilyl)silan [3] mit MeLi in THF [4]] bei -78 °C mit Alkyl(Aryl)-chlor-methyl-methylethern (Tab. 1):



1a, R = H; 1b, R = CMe₃; 1c, R = C₆H₅; 1d, R = Mesityl; Tms ≡ SiMe₃.

Tab. 1: Physikalische und spektroskopische Daten der Silylether 1

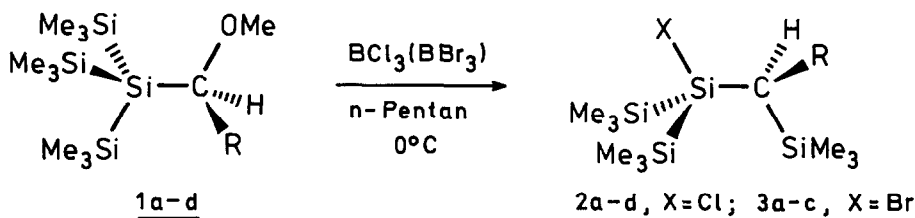
Verb. R a)	Ausb. [%]	¹ H-NMR (δ (ppm)); Me ₃ Si; OMe; CH-O; R (Solvens); MS (70 eV); m/z (rel. Int. in %)
<u>1a</u> H	82	0.34 (s); 3.28 (s); 3.51 (s); (Benzol); [M- [•] CH ₃] ⁺ , 277 (6); [M- [•] SiMe ₃] ⁺ , 219 (14); [277-HSiMe ₃] ⁺ , 203 (6); [277-MeOSiMe ₃] ⁺ , 173 (100) b).
<u>1b</u> OMe ₃	81	0.22 (s); 3.40 (s); 3.27 (s); 0.97 (s); (CCl ₄);
<u>1c</u> C ₆ H ₅	81	0.10 (s); 3.19 (s); 4.35 (s); 7.18-7.30 (CH ₂ Cl ₂); [M- [•] CH ₃] ⁺ , 353 (15); [M- [•] SiMe ₃] ⁺ , 295 (7); [353-Me ₃ SiOMe] ⁺ , 249 (100); 173 (92) b).
<u>1d</u> Mesityl	60 c)	0.13 (s); 3.10 (s); 5.08 (s); 6.81 (s), 2.28 (s), o-CH ₃ ; 2.47 (s), p-CH ₃ (CH ₂ Cl ₂); [M- [•] CH ₃] ⁺ , 395 (1); [M-Me ₃ SiOMe] ⁺ , 306 (4); [MeOCHMes] ⁺ , 163 (100); 173 (8) b).

a) Farblose, wachsartige Verbindungen, die sich bei 70-120 °C/10⁻² Torr sublimieren lassen.

b) Das Fragment m/z = 173, [Me₂Si-Si(SiMe₃)=CH₂]⁺ wird in fast allen MS von 1 und 5 beobachtet.

c) Schmp. 128-130 °C (aus Ethanol).

Bei der Umsetzung der Silylether 1 mit BCl₃ bzw. BBr₃ in n-Pentan bei 0 °C (Rkt.zeit 1-5 h) und anschließender destillativer Aufarbeitung (10⁻² Torr) erhält man in sehr guten Ausbeuten farblose Öle, bei denen es sich um die Produkte 2 bzw. 3 der Etherspaltung unter gleichzeitiger 1,2-Verschiebung eines Trimethylsilyl-Restes von Silizium zum benachbarten Kohlenstoff handelt (Tab. 2):



Die Umlagerung 1 → 2 bzw. 3 ist formal ein elementorganisches Analogon der Wagner-Meerwein-Umlagerung. Reaktionsmechanistisch ist eine primäre Etherspaltung zum Carbeniumion, gefolgt von der Me₃Si-1,2-Verschiebung, nicht wahrscheinlich. In Übereinstimmung mit einigen Untersuchungen zum Mechanismus der Umlagerungen vom Typ 1 [5] bzw. Typ 2 [1d] erweist sich die Trimethylsilylgruppe am Silizium (wegen der geringeren Si-Si-Bindungsenergie von 42-53 kcal/mol) als Nachbargruppe mit hervorragender Wanderungstendenz, die wahrscheinlich durch einen gleichzeitigen nucleophilen Angriff von Cl⁻, Br⁻ am zentralen Siliziumatom noch erhöht wird [7].

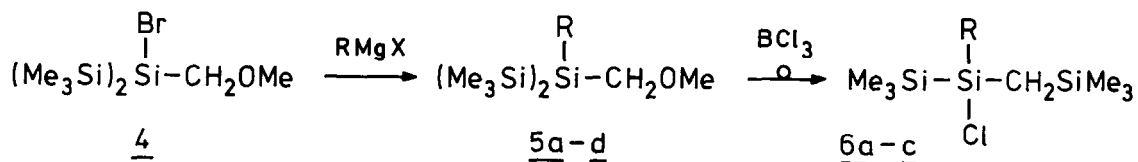
Zur Überprüfung der Wanderungsfähigkeit des Trimethylsilylrestes gegenüber Aryl- und Alkylsubstituenten durch intramolekulare Konkurrenzversuche synthetisierten wir die Aryl(Alkyl)-(bistrimethylsilyl)-silylmethyl-ether 5 durch Umsetzung des Bromsilans 4 (in 94-proz. Ausb. aus 1a durch Spaltung mit Br₂/CH₂Cl₂ bei -20 °C) mit den entsprechenden Grignardverbindungen (Tab. 3).

Tab. 2: Physikalische und spektroskopische Daten von 2 und 3

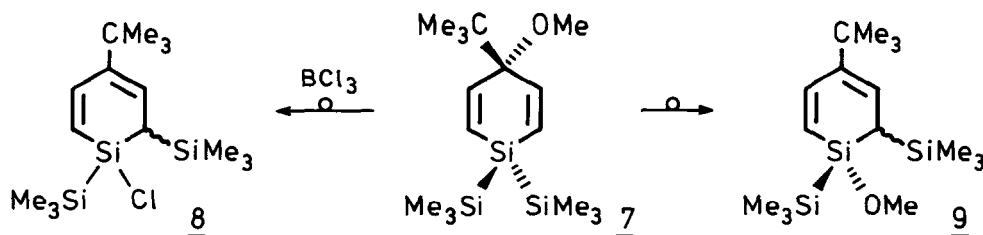
Verb. R a)	Ausb. [%]	Sdp. 10 ⁻² Torr	¹ H-NMR (δ(ppm)): Si-SiMe ₃ ; C-SiMe ₃ ; CHR; R (Solvens); MS (70 eV), m/z (rel. Int. %)
<u>2a</u> H	99	85 - 90 °C	0.10 (s); 0.03 (s); 0.20 (s) (CDCl ₃);
<u>2b</u> CMe ₃	95	135 °C/ 0.7 Torr	0.22 (s); 0.28 (s); 0.40 (s); 1.15 (s) (CH ₂ Cl ₂); [M- ·CH ₃] ⁺ , 337 (22); [M- ·SiMe ₃] ⁺ , 279 (50); [M- ClSiMe ₃] ⁺ , 279 (100); [(Me ₃ Si) ₂ SiCl] ⁺ , 209 (31).
<u>2c</u> C ₆ H ₅	97	130 °C	0.08 (s), 9 H; 0.17 (s), 9 H; 0.24 (s), 9 H; 2.15 (s); 6.70 - 7.20 (m) (CCl ₄).
<u>2d</u> Mesityl	87	150 - 155 °C	0.17 (s); 0.14 (s); 2.62 (s); 6.85 (s); 2.30 (s), o-CH ₃ ; 2.38 (2), p-CH ₃ ; M ⁺ , 414 (s); [M- ClSiMe ₃] ⁺ , 306 (21); [306-·CH ₃] ⁺ , 291 (20); 173 (22); SiMe ₃ ⁺ (100).
<u>3a</u> H	92	95 - 100 °C	0.32 (s); 0.25 (s), 0.48 (s) (C ₆ H ₆); M ⁺ , 340 (35); [M- ·CH ₃] ⁺ , 325 (92); [M- ·SiMe ₃] ⁺ , 267 (28); [M- BrSiMe ₃] ⁺ , 188 (100).
<u>3b</u> CMe ₃	79	120 - 125 °C	0.36 (s); 0.27 (s); 0.51 (s); 1.12 (s) (C ₆ H ₆)
<u>3c</u> C ₆ H ₅	96	145 - 150 °C	0.08 (s), 0.16 (s); 0.28 (s), 2.33 (s) (CH ₂ Cl ₂); M ⁺ , 416 (7); [M- ·CH ₃] ⁺ , 401 (25); [M- ·SiMe ₃] ⁺ , 343 (9); [M- BrSiMe ₃] ⁺ , 264 (68); [264- ·CH ₃] ⁺ , 249 (100); [Me ₃ Si-Si≡C-Ph] ⁺ , 190 (33).

a) Wachsartige, z.T. hochviskose ölige Verbindungen.

Sowohl für R= C₆H₅, C₂H₅ wie auch für den p-Anisylrest mit seiner ausgeprägten Wanderungstendenz werden bei der Etherspaltung mit BCl₃ (BBr₃) ausschließlich die Produkte 6 der 1,2-Trimethylsilylverschiebung beobachtet (Tab. 3) [6]:



Die 1,2-Trimethylsilyl-(Si → C)-Verschiebung wird auch bei der Spaltung vinyloger α-Silylether beobachtet. Das 1,4-Dihydrosilabenzol 7 [7] lagert bei der Umsetzung mit BCl₃ in das 1-Chlor-(1,6-bis-trimethylsilyl)-silacyclo-2,4-hexadien 8, bei der Chromatographie an Kieselgel in das 1-Methoxy-1-sila-2,4-cyclohexadien 9, um:



Tab. 3: Physikalische und spektroskopische Daten von 5, 6, 8 und 9

Verb. R a)	Ausb. [%]	¹ H-NMR (δ(ppm)); Si-SiMe ₃ , C-SiMe ₃ ; OMe; -CH ₂ -; R (Solvens); MS (70 eV); m/z (rel. Int. %)
<u>5a</u> C ₆ H ₅	77	0.27 (s); 3.50 (s); 3.80 (s); 7.33-7.77 (m) (CH ₂ Cl ₂); [M- ⁺ CH ₃], 281 (4); [M- ⁺ SiMe ₃], 223 (11); [281-MeOSiMe ₃] ⁺ , 177 (100); 173 (15) b).
<u>5b</u> 4-MeOC ₆ H ₄	40	0.32 (s); 3.53 (s); 3.81 (s); AB-System: 7.02, 7.77, OMe: 3.88 (s); (CH ₂ Cl ₂).
<u>5c</u> C ₂ H ₅	68	0.27 (s); 3.28 (s); 3.43 (s); 0.78 (t); 1.35 (q), J= 7.5 Hz (C ₆ H ₆); [M- ⁺ C ₂ H ₅], 219 (8); [M-Me ₂ Si=CH ₂] ⁺ , 176 (39); [M-MeOSiMe ₃] ⁺ , 144 (16); [144- ⁺ CH ₃], 129 (55).
<u>6a</u> C ₆ H ₅	94	0.24 (s); 0.06 (s); 0.27 (s); 7.30-7.85 (m); (CH ₂ Cl ₂); M ⁺ , 300 (5); [M- ⁺ CH ₃], 285 (13); [M- ⁺ SiMe ₃], 227 (9); [M-ClSiMe ₃] ⁺ , 192 (21); [192- ⁺ CH ₃], 177 (100).
<u>6b</u> 4-MeOC ₆ H ₄	84	0.22 (s); 0.04 (s); 0.47 (s); AB-System: 7.03, 7.61; 4-OMe: 3.85 (s); (CH ₂ Cl ₂); M ⁺ , 330 (10); [M- ⁺ SiMe ₃], 257 (11); [M-ClSiMe ₃] ⁺ , 222 (32); [222- ⁺ CH ₃], 207 (100).
<u>6c</u> C ₂ H ₅	88	0.20 (s); 0.17 (s); 0.18 (s); 0.87 (t); 1.24 (q), J= 7.0 Hz (C ₆ H ₆); M ⁺ , 252 (9); [M- ⁺ C ₂ H ₅], 223 (s); [M-ClSiMe ₃] ⁺ , 144 (100); [144- ⁺ CH ₃], 129 (52); [144-C ₂ H ₄] ⁺ , 116 (86); [144- ⁺ C ₂ H ₅], 115 (45)
<u>8</u>	64	0.27 (s); 0.03 (s); OMe ₃ : 1.06 (s); M ⁺ , 330 (48); [M- ⁺ CH ₃], 315 (33); [M- ⁺ SiMe ₃], 237 (18); [237- ⁺ Cl], 222 (51).
<u>9</u>	50	0.17 (s); -0.01 (s); OMe ₃ : 1.13 (s); OMe: 3.15 (s); M ⁺ , 326 (8); [M- ⁺ CH ₃], 317 (26); [M- ⁺ SiMe ₃], 253 (76).

a) Sdp. [°C]/10⁻² Torr; 5a: 95-100; 5b: 100; 5c: 35-40; 6a: 80-85; 6b: 120-125; 6c: 120/12 Torr; 8: 105; 9: 110; b) siehe Fußnote b) Tab. 1.

LITERATUR

- [1] a) F.C. Whitmore, L.H. Sommer, J. Gold, J. Am. Chem. Soc. 69, 1976 (1947); b) F.C. Whitmore, L.H. Sommer, D.L. Bailey, J. Gold, *ibid.* 76, 801 (1954); c) M. Kumada, M. Ishikawa, S. Maeda, K. Ikura, J. Organomet. Chem. 2, 146 (1964); d) R.W. Bott, C. Eaborn, B.M. Rushton, *ibid.* 3, 455 (1965); e) W. Steward, W.J. Uhl, J.W. Sands, *ibid.* 15, 329 (1968).
- [2] a) M. Kumada, J. Nakajima, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, J. Org. Chem. 23, 292 (1958); b) M. Kumada, M. Ishikawa, *ibid.* 1, 411 (1964); c) H. Sakurai, H. Yamomori, M. Kumada, J. Org. Chem. 33, 1527 (1968); d) K. Tamao, J. Organomet. Chem. 30, 339 (1971).
- [3] H. Gilman, C.L. Smith, J. Am. Chem. Soc. 86, 1454 (1964).
- [4] H. Gilman, J.M. Holmes, C.L. Smith, Chem. Ind. (London) 1965, 848.
- [5] siehe [1d], [1e]; A.G. Brook, K. Klinge, G.E. Le Grow, J.J. Sheeto, J. Organomet. Chem. 2, 491 (1964); T.J. Hairston, D.H. O'Brien, *ibid.* 23, C 41 (1970).
- [6] 4 unterliegt mit BCl₃ (BBr₃) nur der Etherspaltung, 5d mit BBr₃ der Etherspaltung und Umlagerung zu Me₃Si-Si(CH₂Br)(Br)CH₂SiMe₃.
- [7] G. Märkl, P. Hofmeister, Tetrahedron Lett. 1976, 3419; G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees, C. Soper, J. Organomet. Chem. 173, 125 (1979).

(Received in Germany 4 June 1986)