

Carbanionen-Umlagerungen von ω -Phenyl- ω -(trimethylsilyl)alkyllithium-Verbindungen: Intramolekulare Reaktionen von Benzyltrimethylsilanen mit einer Kohlenstoff-Lithium-Bindung¹⁾

Adalbert Maercker* und Reinhard Stötzel²⁾

Universität-Gesamthochschule-Siegen, Organische Chemie,
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

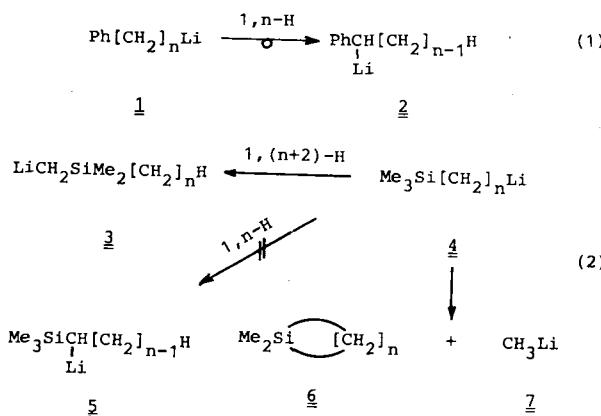
Eingegangen am 10. April 1987

ω -Phenyl- ω -(trimethylsilyl)alkyllithium-Verbindungen zeigen vier von fünf theoretisch denkbaren Möglichkeiten zur intramolekularen Stabilisierung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Kettenlänge n . Während die Transmetallierung einer Methylgruppe am Silicium unter $1,(n+2)$ -Protonverschiebung in jedem Fall beobachtet wird, findet die intramolekulare $1,n$ -Verschiebung des Benzylprotons erst ab $n \geq 4$ statt. Hauptreaktion, jedoch nur bei $n = 3$ und 4, ist die $1,n$ -Trimethylsilylverschiebung über einen cyclischen *at*-Komplex als Zwischenstufe, aus dem sich teilweise auch Methylolithium abspaltet unter Bildung der entsprechenden Silacycloalkan-Derivate. Beim Übergang von Diethylether zu THF als Lösungsmittel werden die Silylverschiebungen stärker beschleunigt als die Protonverschiebungen. Eine Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung unter Phenylverschiebung findet jedoch in keinem Falle statt. Entartete Silylverschiebungen bei α -deuterierten ω -(Trimethylsilyl)alkyllithium-Verbindungen konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Erst bei Einführung einer zweiten Trimethylsilylgruppe in die 3-Stellung tritt wieder $1,3$ -(C→C)-Trimethylsilylverschiebung auf.

Carbanion Rearrangements of ω -Phenyl- ω -(trimethylsilyl)alkyllithium Compounds: Intramolecular Reactions of Benzyltrimethylsilanes with a Carbon-Lithium Bond¹⁾

ω -Phenyl- ω -(trimethylsilyl)alkyllithium compounds show four out of five theoretically conceivable possibilities for intramolecular stabilization depending on the solvent and on the chain length n . While transmetalation of a methyl group at the silicon atom by a $1,(n+2)$ proton transfer is observed in any case, the intramolecular $1,n$ shift of the benzylic proton does only take place with $n \geq 4$. The main reaction, however for $n = 3$ and 4 only, is represented by the $1,n$ trimethylsilyl shift via a cyclic ate complex as an intermediate which partly splits off methylolithium yielding the corresponding silacycloalkane derivatives. In going from diethyl ether to THF as the solvent, the silyl shifts are more accelerated than the proton shifts. In no case, however, a Grovenstein-Zimmerman rearrangement involving phenyl migration took place. Degenerate silyl shifts starting from α -deuterated ω -(trimethylsilyl)alkyllithium compounds could not be detected either. Only by introduction of a second trimethylsilyl group into the 3 position a $1,3$ -(C→C)-trimethylsilyl shift is initiated again.

Bei Zugabe von Tetrahydrofuran (THF) zu einer etherischen Lösung von ω -Phenylalkyllithium-Verbindungen (**1**) erfolgt eine rasche $1,n$ -Protonverschiebung unter Bildung von 1-Phenylalkyllithium-Verbindungen (**2**), jedoch nur für $n \geq 4$ [Gl. (1)]³⁾. Der Beweis für den *intramolekularen* Verlauf dieser Ummetallierungen gelang durch Kreuzungsversuche mit spezifisch deuteriertem Ausgangsmaterial⁴⁾.



Silacycloalkanen **6** unter Abspaltung von Methylolithium (7) [Gl. (2)]⁵⁾.

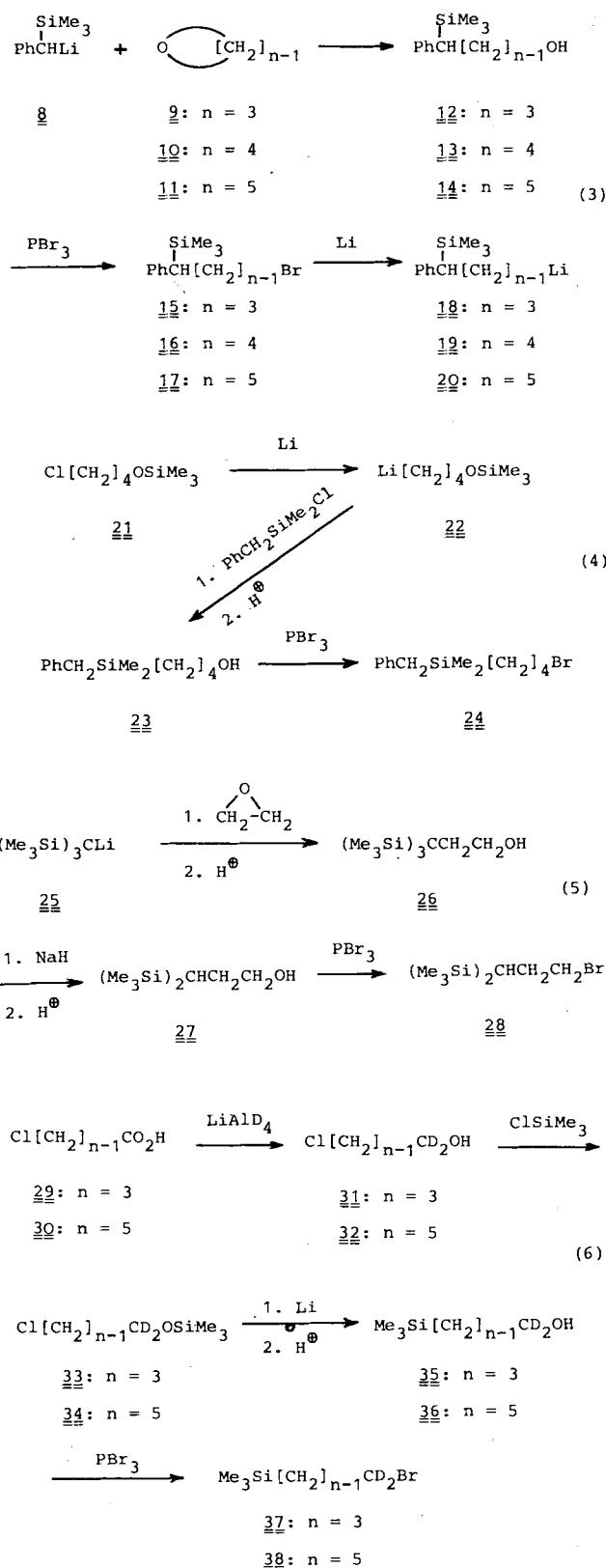
Dieses unterschiedliche Verhalten der lithiumorganischen Verbindungen **1** und **4** forderte dazu heraus, in die ω -Stellung sowohl eine Phenylgruppe als auch eine Trimethylsilylgruppe einzuführen und mögliche intramolekulare Reaktionen dieser Benzyltrimethylsilane mit der Kohlenstoff-Lithium-Bindung zu studieren.

Ausgangssubstanzen

Die ω -Phenyl- ω -(trimethylsilyl)alkyllithium-Verbindungen **18**, **19** und **20** wurden aus metalliertem Benzyltrimethylsilan (**8**) und Ethylenoxid (**9**), Oxetan (**10**) oder THF (**11**) nach bekannten Verfahren über die entsprechenden Alkohole und Bromverbindungen hergestellt [Gl. (3)]. Darüber hinaus waren 4-(Benzylidemethylsilyl)butylbromid (**24**) [Gl. (4)] und 3,3-Bis(trimethylsilyl)propylbromid (**28**) [Gl. (5)] als Ausgangsmaterialien von Interesse sowie die α -deuterierten Monosilylverbindungen **37** und **38** [Gl. (6)].

3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propyllithium

Die Umsetzung von 3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propylbromid (**15**) mit Lithiumpulver erfolgte in unserer Mikroapparatur⁶⁾ unter Argon direkt im NMR-Röhrchen,



wobei die Ausbeuten in Perdeuteriodiethylether ($[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$) stark von der Reaktionstemperatur abhängen. Während wir bei -20°C nur 58% 3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propyllithium (**18**) erhielten, betrug die Ausbeute bei -30°C 72%. Die Ausbeuten wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt,

indem man die Intensität der beiden α -Methylenprotonen bei $\delta = -1.15$ mit der Gesamtheit der Phenylprotonen ins Verhältnis setzte. Das Carbanionensignal bei $\delta = -1.15$ ist im Gegensatz zu dem des 3-(Trimethylsilyl)propyllithiums (**4**; $n = 3$)⁵ kein Triplet, sondern ein breites Singulett, das bei tieferen Temperaturen in zwei breite Singulette bei $\delta = -0.80$ und -1.55 aufspaltet. Der Koaleszenzpunkt liegt bei -25°C . Dies spricht für eine Behinderung der freien Drehbarkeit, die freie Aktivierungsenthalpie am Koaleszenzpunkt errechnet sich zu $\Delta G^\ddagger = 50.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propyllithium (**18**) ist in Diethylether selbst bei Raumtemperatur relativ stabil. Erst im Verlaufe von Stunden traten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakteristische Veränderungen auf, wobei die α -Methylen-Signale von **18** allmählich verschwanden zugunsten eines Singulette bei $\delta = -2.30$, das der metallierten Trimethylsilylgruppe des Umlagerungsproduktes **44** zuzuordnen ist (vgl. Schema 1). Neben dieser bereits bekannten 1,5-Protonverschiebung⁵ trat aber erstmalig eine 1,3-Trimehtylsilylverschiebung zum Benzyl-Anion **47** auf, das sich durch seine charakteristisch aufgespaltenen Aromatensignale bei $\delta = 6.58$ (dd, $J = 8.1, 7.1 \text{ Hz}$; *m-H*), 5.88 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$; *o-H*) und 5.47 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$; *p-H*) zu erkennen gab. Ähnliche Signale zeigt auch das Anion **8**, dessen Anwesenheit durch das Auftreten eines schwachen Ethylen-Singulette bei $\delta = 5.33$ wahrscheinlich gemacht wird.

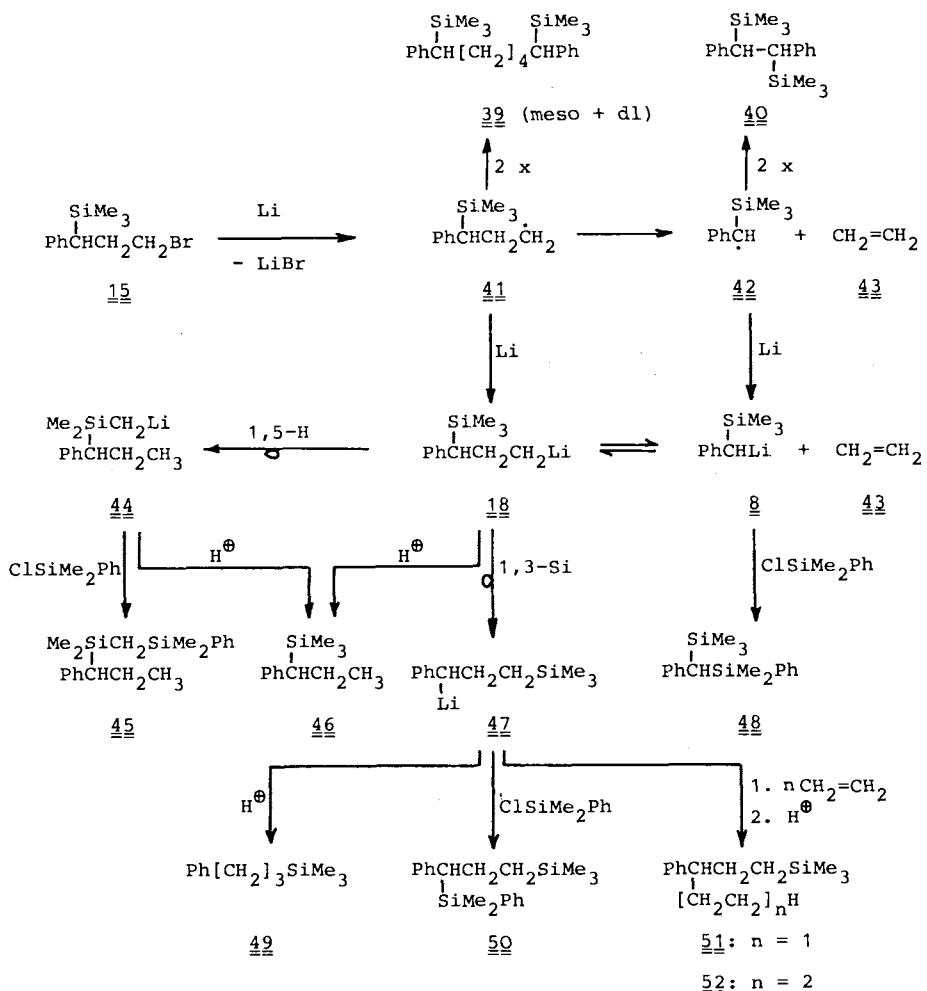
Nach 6 Tagen wurde die Reaktionsmischung nach Zugabe von Chlordimethylphenylsilan aufgearbeitet. Die Ergebnisse der GC-MS-Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die NMR-spektroskopischen Befunde wurden dabei nicht nur bestätigt, sondern wesentlich erweitert.

Tab. 1. Gaschromatographische Analyse der mit Chlordimethylphenylsilan aufgearbeiteten Ansätze mit 3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propyllithium (**18**)

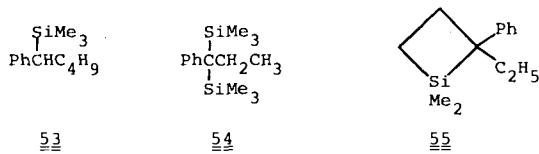
| Produkt | 1. Ansatz ($[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$) [mol-%] | 2. Ansatz ($[\text{D}_5]\text{THF}$) [mol-% (%D ₁)] |
|--------------------------|--|---|
| 39 (meso + dl) | { 11.1 8.4 | — |
| 40 | 16.7 | — |
| 45 | 17.9 | — |
| 46 | 6.0 | 0.8 (7) |
| 48 | 2.5 | 1.4 (12) |
| 49 | 5.6 | 10.5 (19) |
| 50 | 13.0 | 83.3 (8) |
| 51 | 18.1 | 0.5 (47) |
| 52 | — | 1.3 (9) |
| 53 | 0.7 | — |
| 54 | — | 1.9 (10) |
| 55 | — | 0.3 (5) |

Der hohe Prozentsatz an Wurtz-Kopplungsprodukten **39** und **40** macht die geringe Ausbeute an **18** im ersten Ansatz verständlich und zeigt, daß die Hauptmenge des Ethylen (**43**) bereits auf radikalischer Weg entstanden sein muß. Dieses schiebt sich bereitwillig in die benzylische C–Li-Bindung des Umlagerungsproduktes **47** unter Bildung von **51** ein, das Ausgangsmaterial **18** wird dagegen erwartungsgemäß nur in geringem Umfang zu **53** ethyliert⁷.

Schema 1

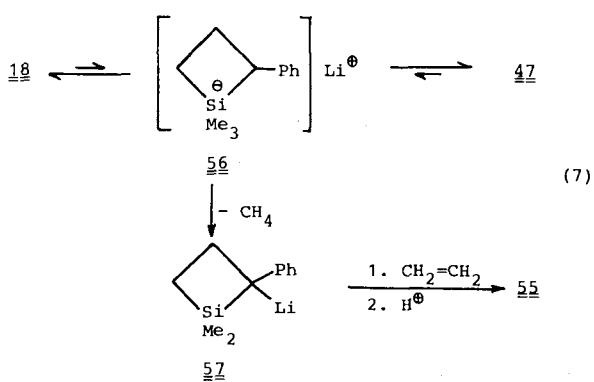


Daß die Abspaltung von Ethylen (43) aus **18** andererseits reversibel ist, konnte gezeigt werden, als man **8** durch Metallierung von Benzyltrimethylsilan auf unabhängigem Weg in THF darstellte und 30 Minuten lang Ethylen einleitete. Nach 2 Monaten Stehenlassen bei Raumtemperatur erhielt man 9.3% **49** neben 23.5% **51**, also Folgeprodukte von **47**, das nur über **18** entstanden sein konnte.



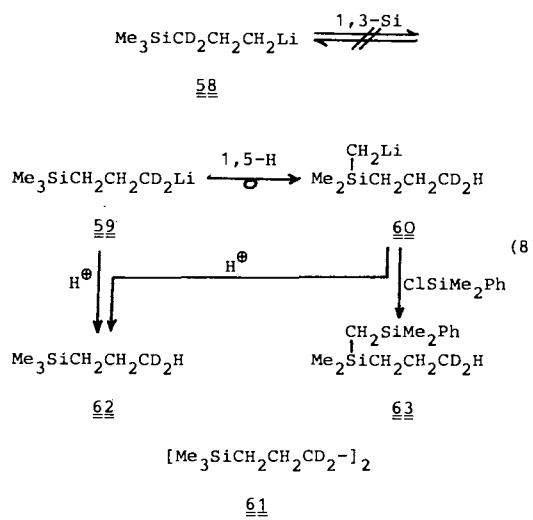
Als man zum zweiten Ansatz, der bei -30°C durchgeführt worden war, Perdeuteriotetrahydrofuran ($[\text{D}_8]\text{THF}$) gab, färbte sich die Reaktionsmischung schlagartig tiefrot, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte man bereits 5 Minuten danach nur noch die Signale von 1-Phenyl-3-(trimethylsilylpropyl)lithium (**47**) erkennen. Das charakteristische Singulett der Verbindung **44** bei $\delta = -2.3$ fehlte diesmal vollständig. Dieser Befund wurde bei der unmittelbar sich anschließenden Aufarbeitung mit Chlordinethylphenylsilan bestätigt, die Ergebnisse der GC-MS-Analyse sind in Tab. 1

mit aufgeführt. Während in reinem Diethylether die Umlagerung zu etwa 1/3 durch 1,5-Protonverschiebung unter Bildung von **44** erfolgte, war in Gegenwart von THF ausschließlich 1,3-Silylverschiebung zu **47** eingetreten. Dies spricht ebenso wie das hier zusätzlich entstandene Silacyclobutan-Derivat **55** für den at-Komplex **56** als Zwischenstufe der Silylwanderung, der wegen seiner hohen Polarität von THF besser stabilisiert wird als von Diethylether [Gl. (7)]. Im Einklang hiermit steht der frühere Befund⁵⁾ mit den ω -(Trimethylsilyl)alkyllithium-Verbindungen **4** [Gl. (2)],



wonach beim Übergang von Diethylether zu THF als Lösungsmittel die Cyclisierung **4**→**6** in weit stärkerem Maße beschleunigt wird als die 1,(n+2)-Protonverschiebung **4**→**3**, bei der es offenbar im Übergangszustand zu keiner wesentlichen Ladungstrennung kommt (Vierzentren-Prozeß⁸⁾).

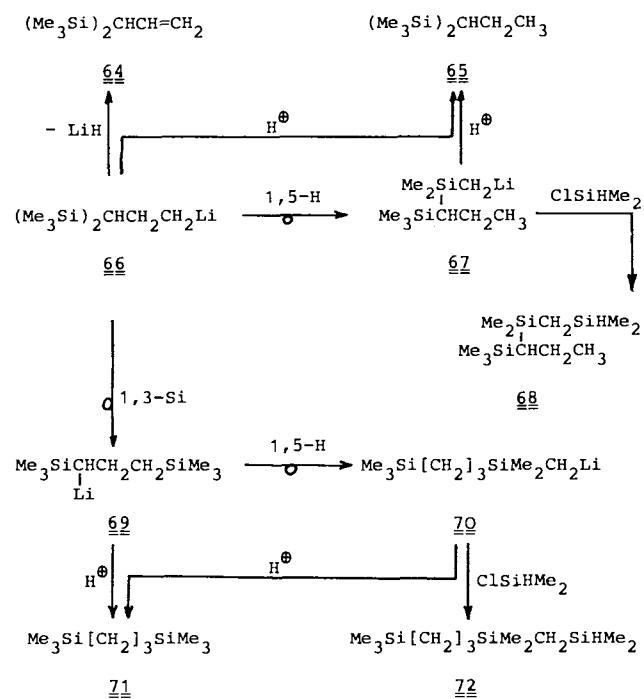
Die zwischendurch auftretenden lithiumorganischen Verbindungen (Schema 1) reagieren mehr oder weniger rasch mit dem Lösungsmittel [D_8]THF, so daß die Endprodukte teilweise deuteriert anfallen. Der Deuterierungsgrad ist in Tab. 1 in Klammern angegeben.



Es war nun von Interesse zu erfahren, ob die 1,3-Silylverschiebung entartet auch schon beim Grundkörper **4** ($n = 3$) auftritt, d. h. mit der 1,5-Protonverschiebung konkurrieren kann. Dazu stellte man das in α -Stellung dideutertierte 3-(Trimethylsilyl)propyllithium **59** aus der entsprechenden Bromverbindung **37** bei -30°C in $[D_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ her und versetzte dann mit $[D_8]\text{THF}$ [Gl. (8)]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gab es keine Hinweise auf die Bildung nennenswerter Mengen **58**, wohl aber auf die 1,5-Protonverschiebung zu **60** mit einem Singulett bei $\delta = -2.3$. Die Aufarbeitung nach zwei Tagen mit Chlordimethylphenylsilan ergab 20% Wurtz-Kopplungsprodukt **61**, 19% Hydrolyseprodukt **62** und 61% des silylierten Produktes **63**. Auch nach 3 Wochen in reinem $[D_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur waren keine Anzeichen für eine 1,3-Silylverschiebung zu beobachten.

Dies wird anders, wenn man in die 3-Stellung noch eine zweite Trimethylsilylgruppe einführt. Bei der Umsetzung von 3,3-Bis(trimethylsilyl)propylbromid (**28**) mit Lithiumpulver bei -30°C in $[D_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ erhielten wir die entsprechende Lithiumverbindung **66** mit 74% Ausbeute (vgl. Schema 2). Hier erfolgt bereits in Diethylether neben der 1,5-Protonverschiebung zu **67** eine 1,3-Silylverschiebung zu **69**, die bei Zugabe von $[D_8]\text{THF}$ sogar zur Hauptreaktion wird. Interessanterweise schließt sich an die Silylverschiebung noch eine weitere Umlagerung unter 1,5-Protonverschiebung an, so daß am Ende wiederum eine stabile, primäre Silylmethylolithium-Verbindung **70** entsteht.

Schema 2



Tab. 2. Gaschromatographische Analyse der mit Chlordimethylsilan aufgearbeiteten Ansätze mit 3,3-Bis(trimethylsilyl)propyllithium (**66**)

| Produkt | 1. Ansatz ($[D_{10}]\text{Et}_2\text{O}$) [mol-%] | 2. Ansatz ($[D_8]\text{THF}$) [mol-%] |
|-----------|---|---|
| 64 | 4.4 | 1.7 |
| 65 | 6.9 | — |
| 68 | 70.5 | 23.8 |
| 71 | 10.9 | 3.6 |
| 72 | 7.3 | 70.9 |

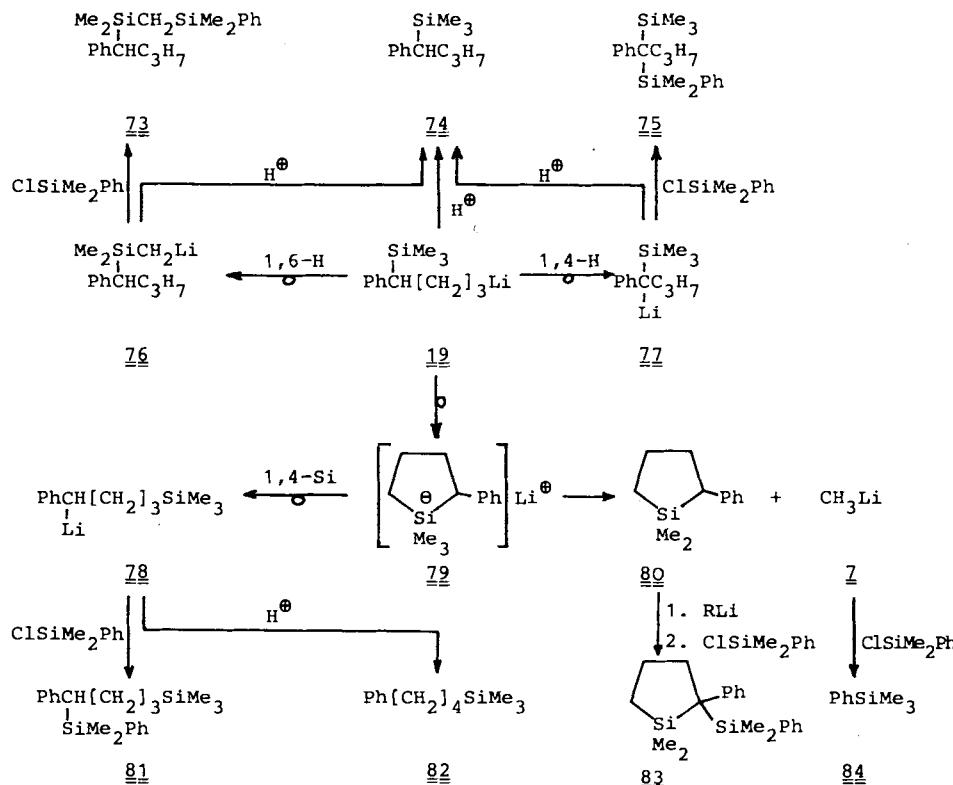
Die Reaktion läßt sich kernresonanzspektroskopisch mit Hilfe der α -Protonensignale am carbanionischen Zentrum verfolgen. Das Triplet der Ausgangsverbindung **66** bei $\delta = -0.85$ ($J = 9.1$ Hz) geht dabei im Verlaufe von zwei Stunden über ein weiteres Triplet bei $\delta = -1.32$ ($J = 7.4$ Hz), das der Verbindung **69** zugeordnet werden kann, in das Singulett des Endproduktes **70** bei $\delta = -2.30$ über. Die α -Protonen des Hauptproduktes **67** in Diethylether bilden ein Singulett bei $\delta = -2.10$.

Beide Ansätze wurden mit Chlordimethylsilan aufgearbeitet, der erste — in reinem $[D_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ — nach 16 Stunden, der zweite, $[D_8]\text{THF}$ -haltige nach 6 Tagen. Die Ergebnisse der GC-MS-Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Das Auftreten von **64** erinnert an die Abspaltung von Lithiumhydrid aus 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethyllithium unter Bildung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethen⁹.

4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butyllithium

Die Umsetzung von 4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butylbromid (**16**) in $[D_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ mit Lithiumpulver bei -30°C im

Schema 3



NMR-Röhrchen lieferte die entsprechende Lithiumverbindung **19** mit 84% Ausbeute. Die Ausbeute wurde wieder ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt, indem man die Intensität des α -Methylen-Triplets bei $\delta = -1.0$ ($J = 8.8$ Hz) mit der Gesamtheit der Phenylprotonen bei $\delta = 7.1$ ins Verhältnis setzte. Im Verlaufe von 24 Stunden verschwand dieses Triplet, dafür traten allmählich die typischen Aromatensignale einer Benzyllithiumverbindung auf, und zwar bei $\delta = 6.58$ (dd, $J = 8.1, 6.8$ Hz; *m*-H), 5.93 (d, $J = 8.1$ Hz; *o*-H) und 5.51 (t, $J = 6.8$ Hz; *p*-H). Dies spricht für die Umlagerung des 4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butyllithiums (**19**) unter 1,4-Protonverschiebung zu **77** oder unter 1,4-Silylverschiebung zu **78** (vgl. Schema 3). Darüber hinaus waren etwa 15% Methylolithium (**7**) entstanden, angezeigt durch ein Singulett bei $\delta = -1.93$. Das erwartete Singulett bei $\delta = -2.19$ für das Produkt der 1,6-Protonverschiebung zu **76** war dagegen nur andeutungsweise zu erkennen.

Nach 10 Tagen wurde der Ansatz mit Chlordimethylphenylsilan aufgearbeitet, und die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch sowie massenspektrometrisch analysiert (Tab. 3). In der Tat spielt die 1,6-Protonverschiebung zu **76**, aber auch die erstmalig hier auftretende 1,4-Protonverschiebung zu **77** nur eine untergeordnete Rolle. Hauptreaktionen sind vielmehr die 1,4-Silylverschiebung zu **78** und die Cyclisierung zu 1,1-Dimethyl-2-phenylsilacyclopentan (**80**), die beide über die gleiche at-Komplex-Zwischenstufe **79** ablaufen dürften.

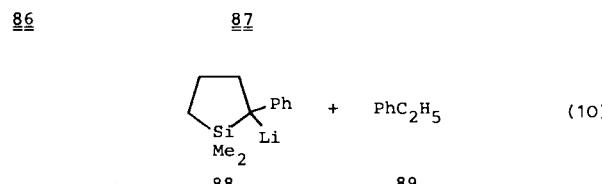
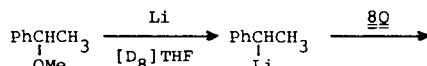
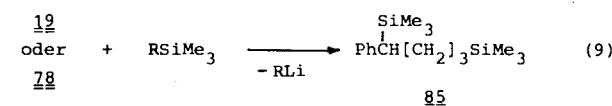
Interessanterweise wurden in einem zweiten Ansatz, dem $[\text{D}_8]\text{THF}$ zugesetzt worden war – wiederum unter Rotfärbung –, nicht nur die 1,4- und 1,6-Protonverschiebung

Tab. 3. Gaschromatographische Analyse der mit Chlordimethylphenylsilan aufgearbeiteten Ansätze mit 4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butyllithium (**19**)

| Produkt | 1. Ansatz ($[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$) [mol-%] | 2. Ansatz ($[\text{D}_8]\text{THF}$) [mol-%] |
|---------|--|--|
| 73 | 2.4 | — |
| 74 | 7.0 | 0.5 |
| 75 | 2.3 | 1.0 |
| 80 | 14.7 | 0.5 |
| 81 | 58.5 | 76.5 |
| 82 | 11.2 | 14.1 |
| 83 | — | 1.0 |
| 84 | 3.9 | 1.6 |
| 85 | — | 4.8 |

stark zurückgedrängt, sondern auch die Cyclisierung unter Abspaltung von Methylolithium (**7**), so daß die Produkte der 1,4-Silylverschiebung einen Anteil von über 90% erreichten. Wir vermuten, daß in dem stärker polaren Lösungsmittel THF die Stabilitätsunterschiede zwischen der ionischen Benzyllithiumverbindung **78** und dem weitgehend kovalenten Methylolithium (**7**) größer sind als in Diethylether, so daß die Ringöffnung des at-Komplexes **79** noch stärker zum Zuge kommt. Ein Teil der Ausgangsverbindung **19** oder des Endproduktes **78** holt sich von einem anderen Silan nach Gl. (9) eine Trimethylsilylgruppe, so daß neben dem Hauptprodukt **81** mit einer Trimethylsilylgruppe auch die Verbindung **85** mit zwei Trimethylsilylgruppen gefunden wird.

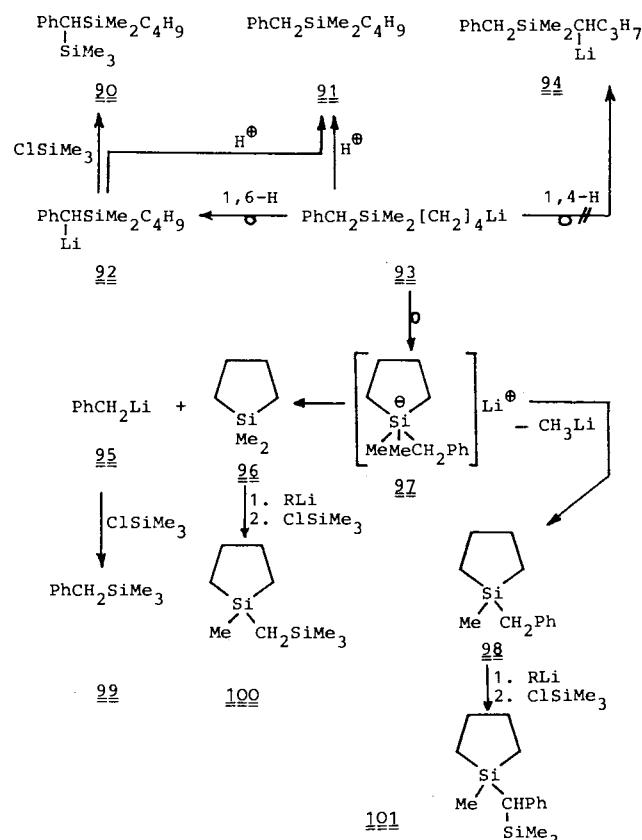
Das Silacyclopantan-Derivat **80** wird schließlich zum größten Teil in der Benzylstellung metalliert, so daß haupt-



sächlich **83** nachgewiesen werden konnte. Daß Benzyllithiumverbindungen vom Typ **78** zu solchen Metallierungen in der Lage sind, konnte auf unabhängigem Weg gezeigt werden, indem man 1-Phenylethyllithium (**87**) nach Gl. (10) darstellte und mit **80** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zur Reaktion brachte. Schon nach 5 Minuten war die Umsetzung beendet, wobei interessanterweise keinerlei Ringöffnung zu beobachten war.

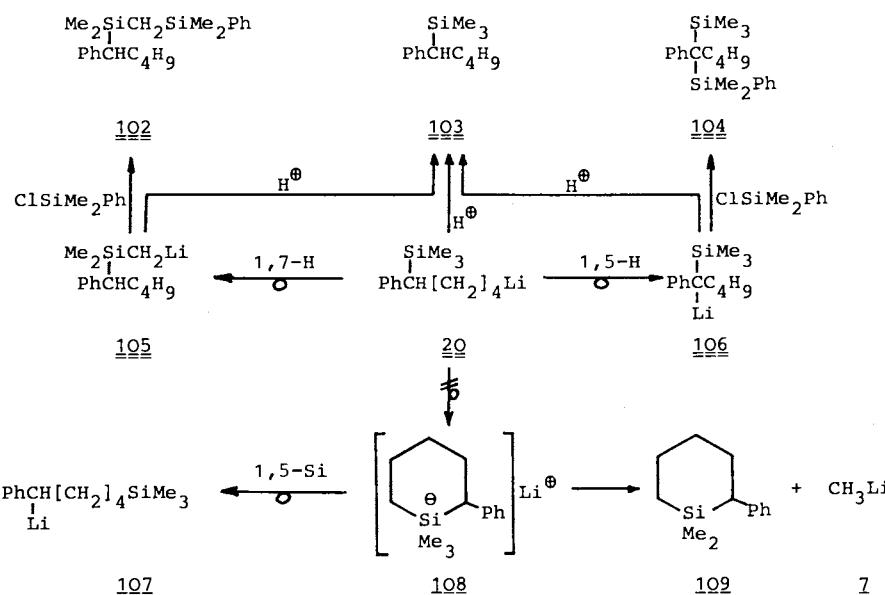
Eine völlig andere Reaktionsweise zeigt das isomere 4-(Benzylidimethylsilyl)butyllithium (**93**), bei dem die Phenylgruppe um zwei Positionen weiter in die 6-Stellung gerückt ist (vgl. Schema 4). Schon 30 Minuten nach der Darstellung aus der Bromverbindung **24** bei -30°C in $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ ließ das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben 60% **93** die Entstehung von 39% Benzyllithium (**95**) erkennen. Nach 18 Stunden Stehenlassen bei Raumtemperatur war das α -Methylentriplett der Ausgangsverbindung **93** bei $\delta = -1.03$ ($J = 8.1$ Hz) verschwunden, und die Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan lieferte nach der GC-MS-Analyse neben 7.6% **90**, dem Produkt der 1,6-Protonverschiebung, und 5.5% Hydrolyseprodukt **91** in der Hauptsache 1,1-Dimethylsilacyclopent-

Schema 4



tan (**96**) (80.4%) und Benzyltrimethylsilan (**99**) (84.9%, bezogen auf **96 + 100** = 100%). Erwartungsgemäß war wie bei 4-(Trimethylsilyl)butyllithium (**4**, $n = 4$)⁵ keine 1,4-Protonverschiebung zu beobachten. Interessanterweise konnte jedoch wiederum die Abspaltung von Methylolithium (**7**) aus dem at-Komplex **97** mit der von Benzyllithium (**95**) kon-

Schema 5



kurrieren, so daß neben **96** 1.2% **98** und dessen Folgeprodukt **101** (2.9%) nachgewiesen werden konnte. Auch **96** wurde teilweise metalliert, man erhielt zusätzlich 2.4% des silylierten Produktes **100**.

5-Phenyl-5-(trimethylsilyl)pentyllithium

Die Pentyllithiumverbindung **20** konnte aus der entsprechenden Bromverbindung **17** in $[D_{10}]Et_2O$ bei $-30^\circ C$ mit 96% Ausbeute hergestellt werden (vgl. Schema 5). Im 1H -NMR-Spektrum beobachtete man im Verlaufe von 4 Wochen die Umwandlung des α -Methylentriplets bei $\delta = -1.1$ ($J = 8.1$ Hz) in ein Singulett bei $\delta = -2.3$, das dem Produkt **105** der 1,7-Protonverschiebung zugeordnet werden konnte. Die Aufarbeitung mit Chlordinmethylphenylsilan lieferte daneben nur noch das Hydrolyseprodukt **103** und das Produkt der 1,5-Protonverschiebung **104** (Tab. 4). Weder eine Wanderung der Trimethylsilylgruppe unter Bildung von **107** noch die Cyclisierung zum Silacyclohexanderivat **109** konnte in diesem Falle nachgewiesen werden.

Tab. 4. Gaschromatographische Analyse der mit Chlordinmethylphenylsilan aufgearbeiteten Ansätze mit 5-Phenyl-5-(trimethylsilyl)pentyllithium (**20**)

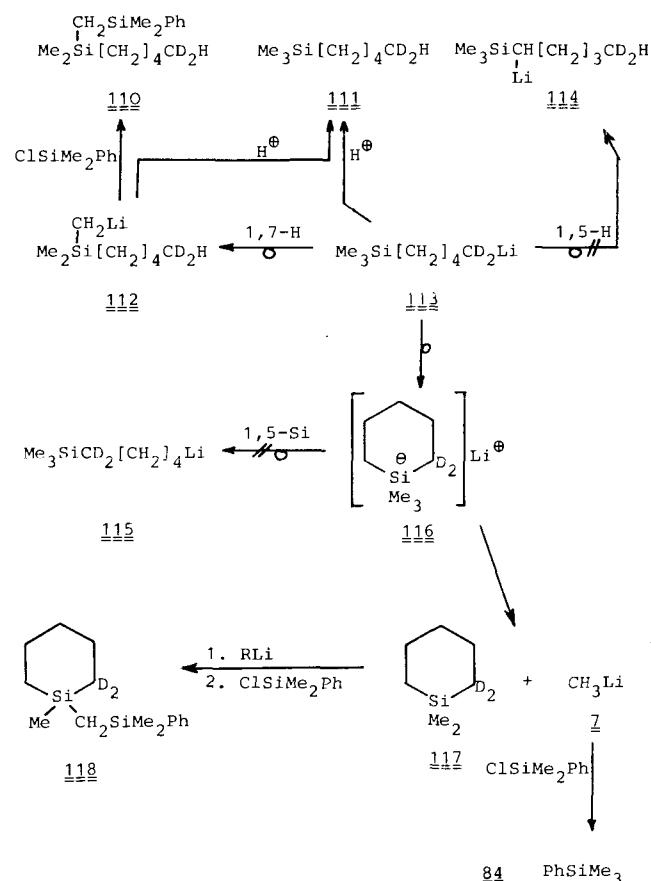
| Produkt | 1. Ansatz [$D_{10}]Et_2O$ [mol-%] | 2. Ansatz (D_8)THF [mol-%] |
|------------|--|--------------------------------------|
| 102 | 46.8 | 17.6 |
| 103 | 48.2 | 38.3 |
| 104 | 5.0 | 44.1 |

Selbst im zweiten Ansatz in Gegenwart von $(D_8)THF$ scheint sich der at-Komplex **108** nicht zu bilden. Man erhielt bei der Aufarbeitung mit Chlordinmethylphenylsilan nach einer Woche die gleichen Produkte wie oben, doch wurde die 1,5-Protonverschiebung zu **106** durch die Zugabe von $(D_8)THF$ im Vergleich zur 1,7-Protonverschiebung stärker beschleunigt (vgl. Tab. 4).

Dieses unerwartete Ergebnis forderte dazu heraus, noch einmal den Grundkörper, 5-(Trimethylsilyl)pentyllithium (**4**, $n = 5$)⁵⁾, zu studieren, jedoch in α -deuterierter Form **113** (vgl. Schema 6). Nach der Darstellung aus der entsprechenden Bromverbindung **38** in $[D_{10}]Et_2O$ bei $-30^\circ C$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, mit $(D_8)THF$ aufgenommen und die Umlagerung von **113** 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Verlaufe von 24 Stunden bildeten sich bei $\delta = -2.04$ und -2.35 die Signale von Methylolithium (**7**) (42%) und dem Produkt der 1,7-Protonverschiebung **112** (25%), deren Konzentrationen nach insgesamt drei Tagen auf 48 bzw. 27% angestiegen waren.

Die Aufarbeitung nach 35 Tagen mit Chlordinmethylphenylsilan ergab bei der GC-MS-Analyse neben 39.5% Hydrolyseprodukt **111** und 16.7% **110**, dem Produkt der 1,7-Protonverschiebung, in der Hauptsache das deuterierte 1,1-Dimethylsilylcyclohexan **117** (32.7%) und dessen Metallierungsprodukt **118** (11.1%). Methylolithium (**7**) in Form von

Schema 6



Trimethylphenylsilan (**84**) war nach dieser Zeit noch zu 36.2% nachweisbar. Damit waren die früheren Befunde⁵⁾ bestätigt worden. Eine entartete 1,5-Trimethylsilylverschiebung zu **115** konnte ebensowenig nachgewiesen werden wie eine 1,5-Protonverschiebung zu **114**.

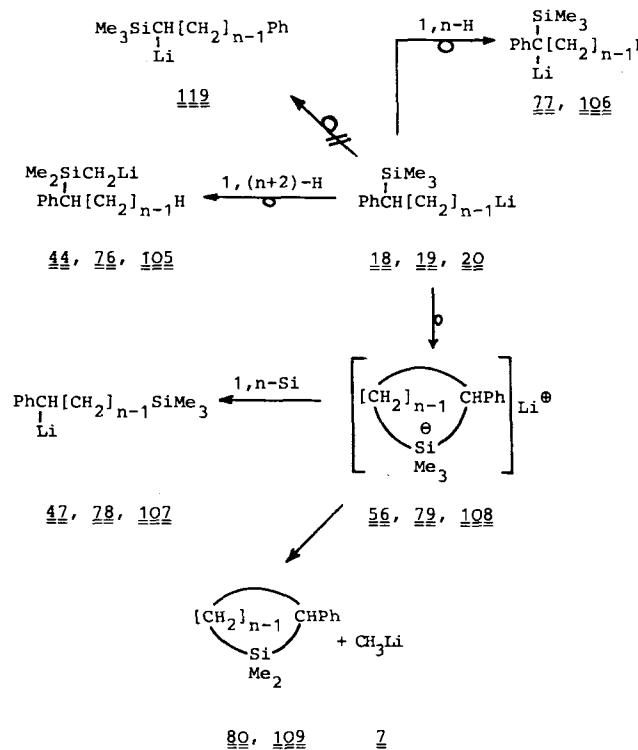
Diskussion

Für die intramolekulare Stabilisierung von ω -Phenyl- ω -(trimethylsilyl)alkyllithium-Verbindungen über Carbanionen-Umlagerungen kommen theoretisch fünf verschiedene Reaktionsweisen in Frage (vgl. Schema 7). Vier dieser Reaktionen konnten in der vorliegenden Arbeit nebeneinander nachgewiesen werden, wobei der prozentuale Anteil jeweils stark vom Lösungsmittel abhängig ist sowie von der Anzahl der C-Atome n zwischen dem Lithium und dem benzyllischen Wasserstoff.

Die 1, n -Protonverschiebung wurde in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Erfahrungen³⁻⁵⁾ erst ab $n = 4$ beobachtet. Dies hat sterische und stereoelektronische Ursachen. Das Elektronenpaar des Anions muß das leere antibindende σ^* -Orbital der C–H-Bindung von hinten angegriffen, was erst über vier oder mehr Kohlenstoffatome möglich ist.

Die Metallierung einer Methylgruppe am Silicium unter 1,($n + 2$)-Protonverschiebung war in jedem Falle nachweisbar, wobei ab $n = 4$ intermolekulare Transmetallierungen

Schema 7



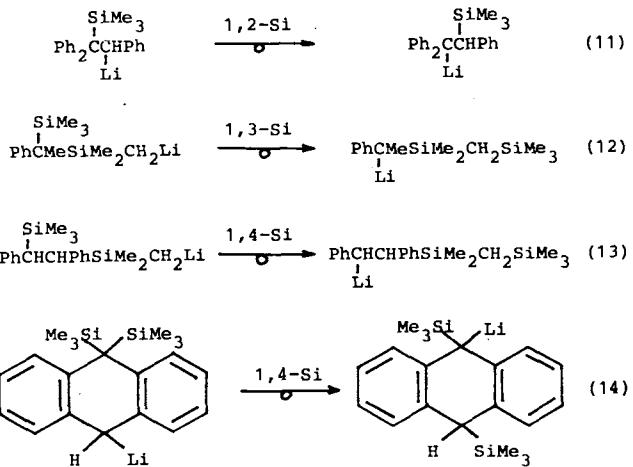
mit der intramolekularen Umlagerung in Konkurrenz treten dürften.

Obwohl Silicium-at-Komplexe mit pentakoordiniertem Silicium im Gleichgewicht nicht nachgewiesen werden konnten, besteht sicherlich kein Zweifel darüber, daß sowohl die 1,*n*-Trimethylsilylverschiebungen als auch die Cyclisierungen unter Abspaltung von Methylolithium (7) über die gemeinsamen at-Komplex-Zwischenstufen 56 und 79 ablaufen. Dafür spricht auch die im Vergleich zu den Protonverschiebungen sehr viel stärkere Beschleunigung der Silylverschiebungen beim Übergang von Diethylether zu THF als Lösungsmittel. Besonders bemerkenswert ist der Befund, daß sich das Silacyclohexanderivat 108 offenbar nur sehr schwierig aus der offenkettigen Verbindung 20 bildet, so daß es bei *n* = 5 selbst in THF als Lösungsmittel weder zu einer 1,5-Silylverschiebung noch zur Cyclisierung kommt. Die geringe Bildungstendenz des Sechsringes im Vergleich zum Fünfring hatten wir auch schon bei den ω -(Trimethylsilyl)-alkyllithium-Verbindungen beobachtet⁵.

Die einzige Reaktion in Schema 7, die in keinem Falle nachgewiesen werden konnte, war die Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung unter Phenylwanderung und Bildung von 119. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von Eisch¹⁰ und West¹¹, wonach die Phenylwanderung auch in anderen Systemen nicht mit einer Silylwanderung konkurriert kann.

Im Gegensatz zu den gründlich studierten anionischen Umlagerungen von an Heteroatome gebundenen Trimethylsilylgruppen^{11–13} wie die Wittig-(O→C)-, die Hydrazin-(N→N)-, die Hydroxylamin-(O→N)-, die (S→C)- und (N→C)-Umlagerung, gibt es bislang nur wenige Beispiele

für 1,*n*(C→C)-Trimethylsilylverschiebungen. Die wichtigsten sind in den Gleichungen (11)–(13)¹⁰ sowie (14)¹⁴ zusammengestellt.



Als Mechanismus wird auch in diesen Fällen eine intramolekulare nucleophile Substitution am Silicium über eine cyclische at-Komplex-Zwischenstufe mit fünffach koordiniertem Silicium diskutiert. Die Isolierung solcher at-Komplexe gelang aber bisher nur in Ausnahmefällen und auch nur mit mindestens zwei Heteroatomen wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Halogenen als Liganden^{15–20}.

Wir danken Herrn Ing. grad. H. Bodenstedt für experimentelle Mitarbeit und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. – Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (99.996%, Messer-Griesheim) durchgeführt, das an BTS-Katalysator (BASF), Silicagel und Molekularsieb 0.4 nm (Merck) nachgereinigt worden war. – Etherische Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration an basischem Aluminiumoxid (Merck) von Peroxiden und Verunreinigungen befreit²¹, über Calciumhydrid (EGA) unter Argon aufbewahrt und vor der Verwendung frisch destilliert. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte WP 80 und WH 400. – ¹³C-NMR-Spektren: Gerät WP 80 (Bruker Physik, Karlsruhe). – Massenspektren: Gerät MAT 112 (Varian MAT, Bremen), für GC-MS-Analysen in Verbindung mit einem Gaschromatographen für Kapillarsäulen in offener Kopplung.

Quantitative gaschromatographische Analytik: Der Gaschromatograph L 350 (Siemens, Karlsruhe) mit FID war mit einem elektronischen Rechnerintegrator AUTOLAB I (Spectra Physics, Santa Clara, USA) verbunden. Glaskapillare (WCOT-Säule; WGA, Griesheim): SILICON (OV 101, 30 m). Meist wählte man ein Temperaturprogramm mit 3 min isothermer Vorheizzeit bei Raumtemp. und anschließender Erhöhung der Säulentemp. auf 200°C mit einem Gradienten von 8°C/min. Die Peakflächen der Substanzen, für die ein Vergleichspräparat vorlag, wurden mit den ermittelten stoffspezifischen Korrekturfaktoren²² multipliziert und auf mol-% ($\pm 1\%$) umgerechnet. Die Korrekturfaktoren der Verbindungen, von denen kein Vergleichspräparat existiert, wurden mit Hilfe ähnlicher Substanzen abgeschätzt²³. Bei den meisten Ansätzen wurden alle Verbindungen mit einer Konzentration von mehr als 0.5 Flä-

chenprozent berücksichtigt und aufgeklärt. Peaks der Lösungs- und Silylierungsmittel, die nach dem Massenspektrum nichts mit den Ausgangsverbindungen zu tun haben, wurden eliminiert.

Ausgangssubstanzen

3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propylbromid (15): Eine Grignardlösung, hergestellt aus 342 g (2.0 mol) Benzylbromid und 50 g (2.1 mol) Magnesium in 1 l Diethylether, wurde nach einem Standardverfahren²⁴⁾ mit 234 g (2.2 mol) Chlortrimethylsilan umgesetzt. Man erhielt 272 g (83%) Benzyltrimethylsilan (99) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79–80°C/18 Torr (Lit.²⁵⁾ 85–90°C/25 Torr). Reinheit 99.7% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.14$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.93 (m; CH_2), 7.03 (m; C_6H_5). — 82 g (0.50 mol) 99, gelöst in 250 ml absol. THF, metallierte man in Gegenwart von 100 ml (1.2 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylthylenediamin (TMEDA) mit 330 ml (0.53 mol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main) und versetzte bei 0°C mit 24 g (0.55 mol) Ethylenoxid (9)²⁶⁾. Man erhielt 73 g (69%) 3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-1-propanol (12) vom Sdp. 84–85°C/0.3 Torr (Lit.²⁷⁾ 120°C/2 Torr) als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 51–52°C (Lit.²⁷⁾ 51°C), Reinheit 97.3% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -0.12$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.92 (m; $\text{CH}_2\beta$), 1.94 (s; OH), 2.14 (m; CH), 3.32 und 3.44 (m; OCH_2), 6.97 und 7.12 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -2.68$ (q; SiMe_3), 33.16 (t; C-2), 33.60 (d; C-3), 61.97 (t; C-1), 125.03, 128.25, 128.63, 143.68 (Aromaten-C). — Die Überführung des Alkohols 12 in die Bromverbindung 15 geschah wiederum nach einer Standardmethode²⁸⁾, indem man 52.0 g (250 mmol) 12, gelöst in 250 ml Benzol, mit 22.6 g (83 mmol) Phosphortribromid und 13.2 g (170 mmol) Pyridin umsetzte. Man erhielt 31.8 g (47%) 15 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 67–68°C/0.1 Torr, Reinheit 99.8% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.1–2.4 (m; $\text{CH}_2\beta$ und CH), 3.0–3.5 (m; BrCH_2), 6.9–7.35 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -2.59$ (q; SiMe_3), 33.78 (t; C-2), 35.10 (d; C-3), 44.37 (t; C-1), 125.59, 128.21, 128.96, 142.29 (Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 139(12), 137(12), 119(12), 118(100), 117(62), 115(9), 91(12), 74(9), 73(79), 45(15).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BrSi}$ (271.3) Ber. C 53.13 H 7.06 Br 29.46
Gef. C 53.14 H 6.81 Br 29.10

4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butylbromid (16): Wie bei der Darstellung von 15 beschrieben metallierte man zunächst 82 g (0.50 mol) Benzyltrimethylsilan (99) in 250 ml THF in Gegenwart von 100 ml (1.2 mol) TMEDA mit 330 ml (0.53 mol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main), versetzte aber dann mit 31 g (0.53 mol) Oxetan (10)²⁶⁾ und erhielt 64 g (58%) 4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)-1-butanol (13) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 113–114°C/0.1 Torr, Reinheit 98.7% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -0.08$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.27 und 1.46 (m; $\text{CH}_2\beta$), 1.79 (m; $\text{CH}_2\gamma$), 1.95 (m; CH), 3.37 (t, $J = 6.3$ Hz; OCH_2), 3.69 (s; OH), 6.94 und 7.11 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -2.39$ (q; SiMe_3), 26.04 (t; C-2), 33.05 (t; C-3), 37.57 (d; C-4), 62.48 (t; C-1), 128.15, 128.40, 128.79, 144.18 (Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 131(12), 130(39), 129(15), 128(12), 117(14), 115(12), 105(12), 104(48), 101(12), 91(15), 75(52), 74(19), 73(100), 59(17).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (222.4) Ber. C 70.21 H 9.97 Gef. C 70.21 H 9.74

55.5 g (250 mmol) 13, gelöst in 250 ml Benzol, wurden mit 23.3 g (86 mmol) Phosphortribromid und 13.6 g (170 mmol) Pyridin umgesetzt²⁸⁾. Man erhielt 37.8 g (53%) 16 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 82–83°C/0.01 Torr, Reinheit 99.2% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -0.06$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.65 und 1.78 (m; $\text{CH}_2\beta$), 1.93 (m; $\text{CH}_2\gamma$), 1.98 (m; CH), 3.20 (m; BrCH_2),

6.97 und 7.16 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -2.34$ (q; SiMe_3), 28.34 (t; C-2), 32.81 (t; C-3), 33.73 (d; C-4), 36.69 (t; C-1), 125.44, 128.26, 128.98, 143.35 (Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 139(5), 137(5), 132(8), 131(5), 130(5), 105(11), 104(97), 91(11), 74(8), 73(100), 59(5), 45(16), 43(5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BrSi}$ (285.3) Ber. C 54.73 H 7.42 Br 28.01
Gef. C 55.75 H 7.25 Br 26.45

Die relativ starke Abweichung der gefundenen Analysenwerte von den berechneten dürfte auf die extrem leichte Abspaltbarkeit von HBr bei thermischer Belastung zurückzuführen sein.

5-Phenyl-5-(trimethylsilyl)pentylbromid (17): Das wie bei der Darstellung von 15 aus 82 g (0.50 mol) Benzyltrimethylsilan (99) in 250 ml THF bereitete α -(Trimethylsilyl)bennzylolithium (8) wurde bis zur Entfärbung gekocht²⁶⁾. Nach Zugabe von 61 g (0.56 mol) Chlortrimethylsilan wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt und 15 min bei pH 1 unter Rückfluß erhitzt. Man erhielt 21 g (17%) 5-Phenyl-5-(trimethylsilyl)-1-pentanol (14) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 107–109°C/0.05 Torr, Reinheit 93.2% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan): $\delta = -0.08$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.13, 1.35, 1.70 und 1.80 (m; $\text{C}[\text{CH}_2]_3$), 1.96 (m; CH), 3.30 (t, $J = 6.1$ Hz; OCH_2), 4.14 (s; OH), 7.03 und 7.20 (m, C_6H_5). — MS (70 eV): m/z (%) = 236 (4, M⁺), 146(18), 145(8), 131(7), 118(9), 117(43), 105(10), 104(46), 92(7), 91(17), 75(27), 74(9), 73(100), 45(16).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (236.4) Ber. C 71.12 H 10.23 Gef. C 71.08 H 10.06

2.04 g (8.6 mmol) 14, gelöst in 5 ml Diethylether, wurden mit 2.17 g (8.0 mmol) Phosphortribromid umgesetzt; man erhielt 1.1 g (42%) 17 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 90–92°C/0.002 Torr, Reinheit 94.8% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.07$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.2–2.1 (m; $\text{CH}[\text{CH}_2]_3$), 3.3 (t; $J = 6.8$ Hz; BrCH_2), 6.9–7.35 (m; C_6H_5). — MS (70 eV): m/z (%) = 299 (1, M⁺), 146(22), 139(7), 1337(7), 131(5), 118(9), 117(40), 105(9), 104(42), 91(16), 74(9), 73(100), 68(5), 59(7), 45(15).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BrSi}$ (299.3) Ber. C 56.18 H 7.74 Br 26.69
Gef. C 56.22 H 7.56 Br 26.61

4-(Benzyldimethylsilyl)butylbromid (24): In eine Lösung von 54.3 g (0.50 mol) 4-Chlor-1-butanol (EGA) und 54.3 g (0.50 mol) Chlortrimethylsilan in 500 ml Benzol leitete man 1 h bei 0°C einen kräftigen Ammoniakstrom. Der Ammoniumchlorid-Niederschlag wurde abgesaugt, das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt 65.9 g (73%) des entsprechenden Silylethers 21 vom Sdp. 53–54°C/18 Torr (Lit.²⁹⁾ 81°C/24 Torr), Reinheit 97.6% (GC). — Parallel wurde eine Grignardlösung, hergestellt aus 171 g (1.0 mol) Benzylbromid und 24 g (1.0 mol) Magnesium in 1 l Diethylether, nach einem Standardverfahren³⁰⁾ mit 258 g (2.0 mol) Dichlordimethylsilan umgesetzt. Man erhielt 113 g (61%) Benzylchlordimethylsilan als leicht rosa gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 101–103°C/18 Torr (Lit.³¹⁾ 94–95°C/14 Torr), Reinheit 93% ($^1\text{H-NMR}$). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 2.36 (s; CH_2), 7.11 (m; C_6H_5). — 45 g (0.25 mol) 21 wurden dann mit 4.0 g (0.29 mol) Lithium in die entsprechende Lithiumverbindung 22 übergeführt und — wiederum nach einer Standardmethode²⁴⁾ — mit 47 g (0.26 mol) Benzylchlordimethylsilan umgesetzt. Man erhielt 44 g (81%) 4-(Benzyldimethylsilyl)-1-butanol (23) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 117–118°C/0.05 Torr, Reinheit 97.3% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.06$ [s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.45 (m; SiCH_2), 1.55 (m; $\text{CH}_2\beta$, $\text{CH}_2\gamma$), 1.99 (s; PhCH_2), 3.52 (t, $J = 6.4$ Hz; OCH_2), 7.02 (m; C_6H_5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (222.4) Ber. C 70.21 H 9.97 Gef. C 70.23 H 10.04

33.3 g (0.15 mol) 23, gelöst in 100 ml Benzol, lieferten schließlich bei der Umsetzung²⁸⁾ mit 13.6 g (0.050 mol) Phosphortribromid und

7.9 g (0.10 mol) Pyridin 21.0 g (49%) **24** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 98–99°C/0.01 Torr, Reinheit 99.6% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.06 [s; Si(CH₃)₂], 0.58 (m; SiCH₂), 1.49 (m; CH₂-β, CH₂-γ), 2.17 (s; PhCH₂), 3.46 (t, J = 6.2 Hz; BrCH₂), 7.17 (m; C₆H₅).

C₁₃H₂₁BrSi (285.3) Ber. C 54.73 H 7.42 Br 28.01
Gef. C 55.00 H 7.29 Br 28.27

3,3-Bis(trimethylsilyl)propylbromid (28): Zu einer siedenden Mischung aus 434 g (4.0 mol) Chlortrimethylsilan und 100 g (4.1 mol) Magnesium in 2 l absol. THF tropfte man unter Argon innerhalb von 3 Tagen 253 g (1.0 mol) Bromoform, gelöst in 500 ml THF, und erhitzte noch einen Tag weiter. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit Pentan aufgenommen, hydrolysiert und die wäßrige Phase noch zweimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden neutral gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand über eine Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Man erhielt 63 g (27%) Tris(trimethylsilyl)methan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 108–109°C/25 Torr (Lit.³²) 101°C/20 Torr), Reinheit 97.8% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = −0.79 (s; CH), 0.12 [s; 3 × Si(CH₃)₃]. – 58 g (0.25 mol) davon wurden durch 4stdg. Kochen mit 0.3 mol Methylolithium in 200 ml THF metalliert und bei 0°C mit 13.2 g (0.30 mol) Ethylenoxid (**9**) umgesetzt²⁶.

Man erhielt 44.5 g (64%) 3,3,3-Tris(trimethylsilyl)-1-propanol (**26**) als weiße Kristalle vom Schmp. 126–127°C (Lit.³³) 128 bis 129°C, Reinheit (¹H-NMR) 95%. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.12 [s; 3 × Si(CH₃)₃], 1.4 (s; OH), 1.8–2.0 (m; CCH₂), 3.7–3.9 (m; OCH₂). – 23.0 g (83 mmol) **26** ließ man 2 h mit 0.20 g (8.0 mmol) Natriumhydrid (Merck-Schuchardt) in THF reagieren, goß in Wasser und rührte noch 45 min weiter. Man erhielt 18.2 g (84%) 3,3-Bis(trimethylsilyl)-1-propanol (**27**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79–80°C/18 Torr (Lit.³³) 85°C/25 Torr), Reinheit 98.3% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = −0.35 (t, J = 5.4 Hz; CH), 0.05 [s; 2 × Si(CH₃)₃], 1.47 (m; CCH₂), 1.63 (s; OH), 3.44 (m; OCH₂). – 6.8 g (33 mmol) **27**, gelöst in 50 ml Benzol, setzte man schließlich mit 3.1 g (11 mmol) Phosphortribromid und 1.6 g (22 mmol) Pyridin²⁸ um und erhielt 1.8 g (21%) **28** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 81–82°C/24 Torr, Reinheit 99.7% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = −0.18 (t, J = 5.7 Hz; CH), 0.02 [s; 2 × Si(CH₃)₃], 1.98 (dt, J = 5.7, 8.3 Hz; CCH₂), 3.34 (t, J = 8.3 Hz; BrCH₂). – MS (70 eV): m/z (%) = 252(1), 250(1), 165(2), 163(2), 139(3), 137(3), 101(3), 100(9), 99(83), 85(2), 83(2), 73(100), 59(17).

C₉H₂₃BrSi₂ (267.4) Ber. C 40.43 H 8.67 Br 29.87
Gef. C 40.54 H 8.56 Br 30.09

3-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]propylbromid (37): 6.5 g (60 mmol) 3-Chlorpropionsäure (**29**) (EGA) wurden mit 2.0 g (48 mmol) LiAlD₄ reduziert. Man erhielt 4.2 g (73%) 3-Chlor-[1,1-D₂]-1-propanol (**31**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 57–58°C/18 Torr (Lit.³⁴) 165°C, Reinheit 98.1% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.77 (t, J = 6.8 Hz; CCH₂), 2.20 (s; OH), 3.47 (t, J = 6.8 Hz; ClCH₂). – 4.2 g (43 mmol) **31** setzte man – wie bei der Darstellung von **21** beschrieben – mit 4.7 g (43 mmol) Chlortrimethylsilan in 50 ml Benzol zum entsprechenden Silylether um und erhielt 6.7 g (92%) **33** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 53–54°C/18 Torr (Lit.²⁹) 155°C/733 Torr), Reinheit 99.6% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.02 [s; Si(CH₃)₃], 1.75 (t, J = 6.5 Hz; CCH₂), 3.44 (t, J = 6.5 Hz; ClCH₂). – 6.7 g (40 mmol) **33**, gelöst in 50 ml absol. Diethylether, überführte man mit 0.70 g (100 mmol) Lithium in die entsprechende Lithiumverbindung, ersetzte dann den Diethylether durch THF und kochte noch 1 h unter Rückfluß (Wittig-Silylether-Umlagerung³⁵). Man erhielt 4.5 g (85%) 3-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]-1-propanol (**35**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79–80°C/

18 Torr (Lit.³⁶) 83°C/27 Torr), Reinheit 97.1% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.05 [s; Si(CH₃)₃], 0.52 (t, J = 6.5 Hz; SiCH₂), 1.58 (t, J = 6.5 Hz; CCH₂), 2.1 (s; OH). – 2.3 g (18 mmol) **35** wurden in 50 ml Benzol mit 1.6 g (6.0 mmol) Phosphortribromid und 1.0 g (12 mmol) Pyridin umgesetzt²⁸. Man erhielt 1.2 g (36%) **37** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 66–67°C/18 Torr (Lit.³⁶) 70°C/25 Torr), Reinheit 99.6% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 [s; Si(CH₃)₃], 0.56 (m; SiCH₂) 1.84 (m; CCH₂).

5-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]pentylbromid (38): 10.5 g (62 mmol) 5-Chlorvaleriansäure (**30**) (EGA) wurden mit 2.0 g (48 mmol) LiAlD₄ reduziert. Man erhielt 6.1 g (79%) 5-Chlor-[1,1-D₂]-1-pentanol (**32**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 112–113°C/18 Torr (Lit.³⁷) 96–97°C/13 Torr), Reinheit 96.8% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.76 (m; C[CH₂]₃), 1.97 (s; OH), 3.45 (t, J = 7.0 Hz; ClCH₂). – 6.0 g (48 mmol) **32** setzte man dann – wie bei der Darstellung von **21** beschrieben – mit 5.3 g (48 mmol) Chlortrimethylsilan in 50 ml Benzol zum entsprechenden Silylether um und erhielt 8.4 g (89%) **34** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 91–92°C/18 Torr (Lit.³⁸) 196°C, Reinheit 98.7% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.13 [s; Si(CH₃)₃], 1.73 (m; C[CH₂]₃), 3.43 (t, J = 6.6 Hz; ClCH₂). – 8.0 g (41 mmol) **34**, gelöst in 50 ml Diethylether, überführte man mit 0.90 g (130 mmol) Lithium in die entsprechende Lithiumverbindung, die dann – wie bei der Darstellung von **35** beschrieben – einer Wittig-Silylether-Umlagerung³⁵ unterworfen wurde. Man erhielt 5.4 g (82%) 5-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]-1-pentanol (**36**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 100–101°C/18 Torr (Lit.³⁶) 85°C/8 Torr), Reinheit 98.3% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.03 [s; Si(CH₃)₃], 0.55 (m; SiCH₂), 1.56 m; C[CH₂]₃), 2.23 (s; OH). – 2.7 g (17 mmol) **36** wurden schließlich in 50 ml Benzol mit 1.6 g (6.0 mmol) Phosphortribromid und 0.90 g (11 mmol) Pyridin umgesetzt²⁸. Man erhielt 1.6 g (43%) **38** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 95–96°C/18 Torr (Lit.³⁶) 113°C/23 Torr), Reinheit 99.8% (GC). – ¹H-NMR (80 MHz/CDCl₃): δ = 0.02 [s; Si(CH₃)₃], 0.51 (m; SiCH₂), 1.48 (m; C[CH₂]₃).

Reaktionsansätze

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Argon mit Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main) im Mikromaßstab direkt im NMR-Röhrchen⁶ vorgenommen. Die Reaktionstemperaturen (−20 bzw. −30°C) sowie die Reaktionszeiten sind im theoretischen Teil angegeben. Die Zugabe von TMS empfiehlt sich bei Alkyllithiumverbindungen nicht, da diese das TMS langsam metallieren³⁹. Als Bezugssignal bieten sich die Restprotonensignale des deuterierten Diethylethers bei δ = 1.15 und 3.46 an, die in unabhängigen Messungen mit TMS korreliert wurden⁴⁰. Die Aufarbeitung erfolgte stets durch Silylierung, indem man unter Argon mit einer mindestens äquimolaren Menge des frisch über Calciumhydrid destillierten Chlorsilans versetzte, nach etwa 10 min hydrolysierte und die organische Phase über Molekularsieb trocknete. Als Silylierungsmittel kamen je nach den zu erwartenden Siedepunkten der Reaktionsprodukte Chlordimethylsilan, Chlortrimethylsilan und Chlordimethylphenylsilan zur Anwendung. Sie können ebenfalls dem theoretischen Teil entnommen werden.

3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propyllithium (18)

1. Ansatz: 300 mg (1.1 mmol) 3-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propylbromid (**15**), 30 mg (4.3 mmol) Lithium in 1 ml [D₁₀]Et₂O. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₁₀]Et₂O): δ = −1.15 (s, breit; LiCH₂), −0.1 [s; Si(CH₃)₃], 1.3–2.3 (m; CHCH₂), 7.10 (m; C₆H₅).

2. Ansatz: 300 mg (1.1 mmol) **15**, 30 mg (4.3 mmol) Lithium in 0.8 ml [D₁₀]Et₂O. Nach Zugabe von 0.6 ml [D₈]THF erfolgte spontan Umlagerung in 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)propyllithium (**47**): ¹H-NMR (80 MHz, [D₁₀]Et₂O/[D₈]THF): δ = −0.05 [s; Si(CH₃)₃],

0.68 (dd, $J = 5.3, 9.4$ Hz; SiCH₂), 1.5–2.3 (m; LiCHCH₂), 5.22 (t, $J = 7.1$ Hz; *p*-H), 5.82 (d, $J = 8.4$ Hz; *o*-H), 6.30 (dd, $J = 7.1, 8.4$ Hz; *m*-H). Die Aromatensignale sind gegenüber denen in reinem Diethylether erwartungsgemäß nach höherem Feld verschoben (vgl. theoretischer Teil).

3-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]propyllithium (59)

1. Ansatz: 320 mg (1.6 mmol) 3-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]propylbromid (37), 40 mg (5.7 mmol) Lithium in 0.5 ml [D₁₀]Et₂O, anschließend Zugabe von 0.7 ml [D₈]THF.

2. Ansatz: 260 mg (1.3 mmol) 37, 30 mg (4.3 mmol) Lithium in 0.6 ml [D₁₀]Et₂O.

3,3-Bis(trimethylsilyl)propyllithium (66)

1. Ansatz: 160 mg (0.60 mmol) 3,3-Bis(trimethylsilyl)propylbromid (28), 20 mg (2.9 mmol) Lithium in 0.6 ml [D₁₀]Et₂O. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₁₀]Et₂O): $\delta = -0.85$ (t, $J = 9.1$ Hz; LiCH₂), -0.05 (s + m; [(CH₃)₃Si]₂CH), 1.7 (m; CCH₂).

2. Ansatz: 210 mg (0.80 mmol) 28, 30 mg (4.3 mmol) Lithium in 0.5 ml [D₁₀]Et₂O, anschließend Zugabe von 0.5 ml [D₈]THF.

4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butyllithium (19)

1. Ansatz: 240 mg (0.80 mmol) 4-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butylbromid (16), 20 mg (2.9 mmol) Lithium in 1 ml [D₁₀]Et₂O. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₁₀]Et₂O/[D₈]THF): $\delta = -1.00$ (t, $J = 8.8$ Hz; LiCH₂), 0.01 [s; Si(CH₃)₃], 1.09–2.51 (m; CH[CH₂]₂), 7.1 (m; C₆H₅).

2. Ansatz: 310 mg (1.1 mmol) 16, 30 mg (4.3 mmol) Lithium in 0.7 ml [D₁₀]Et₂O. Nach Zugabe von 0.6 ml [D₈]THF erfolgte Umlagerung in 1-Phenyl-4-(trimethylsilyl)butyllithium (78): ¹H-NMR (80 MHz, [D₁₀]Et₂O/[D₈]THF): $\delta = -0.05$ [s; Si(CH₃)₃], 0.52 (m; SiCH₂), 1.32 (m; CH₂- γ), 1.95 (m; CH₂- β), 2.27 (t, $J = 5.9$ Hz; LiCH), 5.18 (t, $J = 6.5$ Hz; *p*-H), 5.78 (d, $J = 7.7$ Hz; *o*-H), 6.32 (dd, $J = 6.5, 7.7$ Hz; *m*-H). Die Aromatensignale sind wieder gegenüber denen in reinem Diethylether hochfeldverschoben (vgl. theoretischer Teil).

4-(Benzyldimethylsilyl)butyllithium (93)

Ansatz: 590 mg (2.1 mmol) 4-(Benzyldimethylsilyl)butylbromid (24), 50 mg (7.1 mmol) Lithium in 0.8 ml [D₁₀]Et₂O. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₁₀]Et₂O): $\delta = -1.03$ (t, $J = 8.1$ Hz; LiCH₂), -0.15 [s; Si(CH₃)₂], 0.42 (m; SiCH₂), 1.35 (m; CH₂- β , CH₂- γ), 2.00 (s; PhCH₂), 7.05 (m; C₆H₅).

5-Phenyl-5-(trimethylsilyl)pentyllithium (20)

1. Ansatz: 350 mg (1.2 mmol) 5-Phenyl-5-(trimethylsilyl)pentylbromid (17), 30 mg (4.3 mmol) Lithium in 1 ml [D₁₀]Et₂O. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₁₀]Et₂O): $\delta = -1.10$ (t, $J = 8.1$ Hz; LiCH₂), -0.13 [s; Si(CH₃)₃], 0.70–2.15 (m; CH[CH₂]₃), 7.05 (m; C₆H₅).

2. Ansatz: 270 mg (0.90 mmol) 17, 20 mg (2.9 mmol) Lithium in 0.8 ml [D₁₀]Et₂O, anschließend Zugabe von 0.6 ml [D₈]THF.

5-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]pentyllithium (113)

Ansatz: 180 mg (0.80 mmol) 5-(Trimethylsilyl)-[1,1-D₂]pentylbromid (38), 20 mg (2.9 mmol) Lithium in 1 ml [D₁₀]Et₂O. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 0.5 ml [D₈]THF aufgenommen.

CAS-Registry-Nummern

8: 37820-39-6 / 9: 75-21-8 / 10: 503-30-0 / 12: 30263-03-7 / 13: 109153-88-0 / 14: 109153-89-1 / 15: 109153-90-4 / 16: 109153-91-5 / 17: 109153-92-6 / 18: 109153-93-7 / 19: 109153-94-8 / 20: 109153-95-9 / 21: 13617-19-1 / 23: 109153-96-0 / 24: 109153-97-1 / 26: 78375-59-4 / 27: 78375-64-1 / 28: 109153-98-2 / 29: 107-94-8 / 30:

1119-46-6 / 31: 21045-91-0 / 32: 109153-99-3 / 33: 109154-00-9 / 34: 109154-01-0 / 35: 109154-02-1 / 36: 109154-03-2 / 37: 109154-04-3 / 38: 109154-05-4 / 39: 109154-06-5 / 40: 18586-58-8 / 44: 109154-10-1 / 45: 109154-11-2 / 46: 18027-67-3 / 47: 109154-12-3 / 48: 109154-13-4 / 49: 775-24-6 / 50: 109154-14-5 / 51: 109154-15-6 / 52: 81631-86-9 / 53: 81631-44-9 / 54: 109154-16-7 / 55: 109154-17-8 / 59: 109154-18-9 / 60: 109154-19-0 / 61: 109154-20-3 / 62: 109154-21-4 / 63: 109154-22-5 / 64: 109154-23-6 / 65: 109154-24-7 / 66: 109154-25-8 / 67: 109154-26-9 / 68: 109154-27-0 / 69: 109154-28-1 / 70: 109154-29-2 / 71: 2295-05-8 / 72: 109154-30-5 / 73: 109154-31-6 / 74: 18412-38-9 / 75: 109154-32-7 / 78: 109154-33-8 / 80: 92741-12-3 / 81: 109154-34-9 / 82: 777-82-2 / 83: 109154-35-0 / 84: 768-32-1 / 85: 109154-36-1 / 86: 4013-34-7 / 87: 13950-05-5 / 88: 92741-16-7 / 90: 109154-37-2 / 91: 109154-38-3 / 93: 109154-39-4 / 96: 1072-54-4 / 98: 3944-17-0 / 99: 770-09-2 / 100: 94741-16-9 / 101: 109154-40-7 / 102: 109154-41-8 / 103: 81631-44-9 / 104: 109154-42-9 / 110: 109154-09-8 / 111: 109154-43-0 / 112: 109154-08-7 / 113: 109154-07-6 / Cl₂SiMe₂: 75-78-5 / PhCH₂SiMe₂Cl: 1833-31-4 / (Me₃Si)₃CH: 1068-69-5 / ClSiMe₂H: 1066-35-9 / ClSiMe₂Ph: 768-33-2 / ClSiMe₃: 75-77-4 / Benzylbromid: 100-39-0 / 4-Chlor-1-butanol: 928-51-8

- 1) Carbanionen-Umlagerungen durch intramolekulare 1, ω -Protonverschiebung, V. Auszugsweise vorgetragen auf dem 6th International Symposium on Organosilicon Chemistry in Budapest 1981; vgl. *Abstracts of Papers*, S. 66; IV. Mitteilung siehe Lit.⁴⁾.
- 2) Aus der Dissertation R. Stötzl, Univ.-GH Siegen, 1983.
- 3) A. Maercker, M. Passlack, *Chem. Ber.* **115** (1982) 540.
- 4) A. Maercker, M. Passlack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 710.
- 5) A. Maercker, M. Eckers, M. Passlack, *J. Organomet. Chem.* **186** (1980) 193.
- 6) A. Maercker, K. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* **756** (1972) 43; vgl. Informationen Nr. 25 der Fa. Otto Fritz GmbH, Normschliff-Aufbaugeräte, D-6238 Hofheim (Taunus).
- 7) Vgl. A. Maercker, R. Stötzl, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) 1.
- 8) Vgl. M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer, Berlin 1973.
- 9) G. Fritz, W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448** (1979) 40.
- 10) J. J. Eisch, M.-R. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4065; *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 5.
- 11) R. West in *Advances in Organometallic Chemistry* (F. G. A. Stone, R. West, Eds.), Vol. 16, Kapitel 1, Academic Press, New York 1977.
- 12) A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **7** (1974) 77; A. G. Brook, A. R. Bassindale in *Rearrangement in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Ed.) Vol. 2, Academic Press, New York 1980.
- 13) E. Grovenstein jr., *Angew. Chem.* **90** (1978) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 313.
- 14) M. Daney, R. Lapouyade, B. Labrande, H. Bouas-Laurant, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 153; M. Daney, R. Lapouyade, H. Bouas-Laurant, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 5055.
- 15) R. J. P. Corriu, G. Royo, A. de Saxcè, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 892.
- 16) M. G. Voronkov, Yu. L. Frolov, V. M. D'yakov, N. N. Chipanina, L. I. Cubanova, G. A. Gavrilova, L. V. Klyba, T. N. Aknamentova, *J. Organomet. Chem.* **201** (1980) 165.
- 17) E. F. Perozzi, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1591.
- 18) W. B. Farnham, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4608.
- 19) A. C. Sau, R. R. Holmes, *J. Organomet. Chem.* **217** (1981) 157.
- 20) W. H. Stevenson III, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 309.
- 21) G. Hesse, *Chromatographisches Praktikum*, S. 55, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1968.
- 22) R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. IV, 2. Teil, Quantitative Auswertung, Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.
- 23) Zur Fehlerabschätzung vgl. Lit.³⁾.
- 24) S. Pawlenko in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. XIII/5, S. 45, Thieme, Stuttgart 1980.
- 25) C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès, R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **91** (1975) 279.
- 26) Vgl. G. Köbrich, A. Baumann, *Angew. Chem.* **85** (1973) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 856.
- 27) R. Calas, J. Dunoguès, M. Bolourchian, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 195.

- ²⁸⁾ A. Roedig in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 390, Thieme, Stuttgart 1960.
- ²⁹⁾ J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 1003.
- ³⁰⁾ S. Pawlenko in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. XIII/5, S. 102, Thieme, Stuttgart 1980.
- ³¹⁾ J. Včelák, V. Bažant, V. Chvalovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35** (1970) 136.
- ³²⁾ R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2243.
- ³³⁾ I. Fleming, C. D. Floyd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 969.
- ³⁴⁾ C. W. Gayler, H. M. Waddic, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 3358.
- ³⁵⁾ R. J. P. Corriu, J. P. Dutheil, G. F. Lanneau, S. Ould-Kada, *Tetrahedron* **35** (1979) 2889.
- ³⁶⁾ L. H. Sommer, R. E. van Strien, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 3056.
- ³⁷⁾ J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1957**, 348.
- ³⁸⁾ J. Pola, J. M. Bellama, V. Chvalovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39** (1974) 3705.
- ³⁹⁾ A. Maercker, W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.* **747** (1971) 70.
- ⁴⁰⁾ Vgl. Maercker, *Chem.-Ztg.* **97** (1973) 361.

[121/87]