

Ester von (Hydroxymethyl)diorganylsilanen: Synthese und thermisch induzierte Umlagerung

Reinhold Tacke^{a*}, Frank Wiesenberger^a, Beate Becker^a, Regine Rohr-Aehle^a, Petra B. Schneider^b, Uwe Ulbrich^b, Stefan M. Sarge^b, Heiko K. Cammenga^b, Thorsten Koslowski^b und Wolfgang von Niessen^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe^a,
Engesserstraße, Geb. 30.45, W-7500 Karlsruhe 1

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Hans-Sommer-Straße 10, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 10. September 1991

Key Words: (Hydroxymethyl)diorganylsilanen, esters of / Rearrangement, thermally induced / Kinetics / DSC / Calculations, ab initio

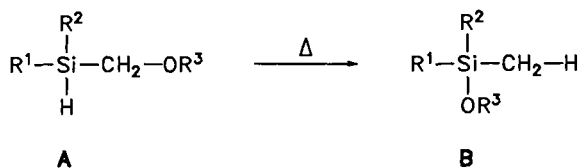
Esters of (Hydroxymethyl)diorganylsilanen: Synthesis and Thermally Induced Rearrangement

Twenty silanes of the type $R^1R^2Si(H)CH_2OR^3$ (**A**) were synthesized [$R^1, R^2 = Me, Ph, 1\text{-naphthyl}, PhCH_2, Me_3SiCH_2, OR^3 = OC(O)Me, OC(O)Ph, OC(O)CF_3, OS(O)_2CF_3, OP(O)Ph_2, OC(O)Cl$] and studied for their thermal behaviour. The silanes **A** undergo a thermally induced rearrangement to give the corresponding silanes $R^1R^2Si(OR^3)Me$ (**B**). For compounds with $OR^3 = OC(O)Cl$, an additional decarboxylation takes place to yield the chlorosilanes $R^1R^2Si(Cl)Me$. Except for the derivatives with $OR^3 = OC(O)Cl$, the energetic (reaction enthalpy) and kinetic data (reaction order, frequency factor, enthalpy

and entropy of activation) of these reactions were studied by means of differential scanning calorimetry (DSC). In addition, the kinetics of all reactions were investigated by 1H -NMR spectroscopy. The transition state of the rearrangement was investigated by an ab initio study based on the model compound $H_3SiCH_2OC(O)H \rightarrow MeH_2SiOC(O)H$. The theoretical data and the experimentally obtained energetic and kinetic data are discussed in terms of mechanistic aspects of the rearrangement reaction $A \rightarrow B$.

In vorangegangenen Mitteilungen konnten wir zeigen, daß Silane des Typs **A** einer thermisch induzierten Umlagerung zu Silanen des Typs **B** unterliegen (Schema 1)^[1]. Diese Reaktion beinhaltet eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung sowie eine gegenläufige 1,2-Wanderung eines von einer Elementsaure HOR^3 abzuleitenden Säurerestes OR^3 . Handelt es sich bei **A** um ein Kohlensäureester-Derivat, kann sich an die Umlagerungsreaktion prinzipiell noch eine rasche Decarboxylierung anschließen^[1b].

Schema 1



$R^1, R^2 = \text{Organyl}$

$OR^3 = \text{Säurerest einer Element-} \\ \text{sauerstoffsäure } HOR^3$

Hatten wir bisher vor allem über präparative Aspekte und erste Ergebnisse kinetischer Untersuchungen berichtet, beschreiben wir nun hier die Synthese weiterer Silane des Typs **A** und stellen ein umfangreicheres kinetisches Datenmaterial

vor, das weitergehende Aussagen über die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen und eine tiefergehende mechanistische Interpretation der Umlagerungsreaktion $A \rightarrow B$ erlaubt. Wir berichten über die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen (1H -NMR- und DSC-Analysen) zur Umlagerung der Silane **1a–15a** (\rightarrow **1b–15b**) (Schema 2), **[D]-11a** (\rightarrow **[D]-11b**) (Schema 3) und **16a** (\rightarrow **16b**) (Schema 4).

Außerdem werden die Ergebnisse kinetischer Experimente zur thermisch induzierten Umwandlung der Silane **17a–20a** vorgestellt, die nach der Umlagerung zu **17b–20b** sehr rasch decarboxylieren (\rightarrow **17c–20c**) (Schema 5).

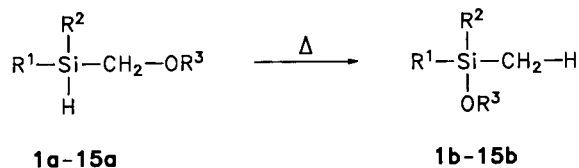
Darüber hinaus berichten wir über die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen zur Umlagerung der Modellverbindung **21a** (\rightarrow **21b**) (Schema 6).

Synthesen

Über die Darstellung der Silane **1a–3a**^[1a], **11a**^[1c], **12a**^[1c] und **20a**^[1e] haben wir bereits berichtet; die Synthese der Silane **4a–10a**, **13a–19a** und **[D]-11a** wird hier erstmalig beschrieben.

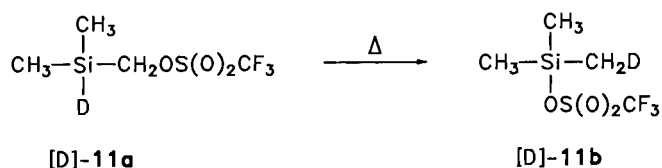
Die Darstellung des (Acetoxymethyl)hydridosilans **4a** erfolgte – ausgehend von dem bereits bekannten (Chlormethyl)dimethoxymethylsilan^[2] (**22**) – durch eine vierstufige Synthese (Schema 7). Durch Umsetzung von **22** mit (1-Naphthyl)magnesiumbromid wurde zunächst das entsprechende (1-Naphthyl)silan **23** hergestellt, welches dann mit

Schema 2



	R ¹	R ²	OR ³
1a,b	CH ₃	CH ₃	OC(O)CH ₃
2a,b	CH ₃	C ₆ H ₅	OC(O)CH ₃
3a,b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OC(O)CH ₃
4a,b	CH ₃	1-Naphthyl	OC(O)CH ₃
5a,b	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	OC(O)CH ₃
6a,b	CH ₃	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	OC(O)CH ₃
7a,b	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	OC(O)CH ₃
8a,b	CH ₃	1-Naphthyl	OC(O)C ₆ H ₅
9a,b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OC(O)C ₆ H ₅
10a,b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OC(O)CF ₃
11a,b	CH ₃	CH ₃	OS(O) ₂ CF ₃
12a,b	CH ₃	C ₆ H ₅	OS(O) ₂ CF ₃
13a,b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OS(O) ₂ CF ₃
14a,b	CH ₃	CH ₃	OP(O)(C ₆ H ₅) ₂
15a,b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OP(O)(C ₆ H ₅) ₂

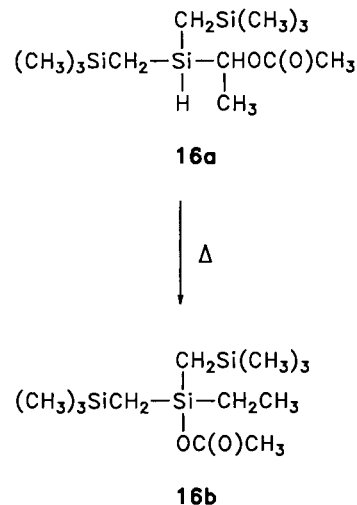
Schema 3



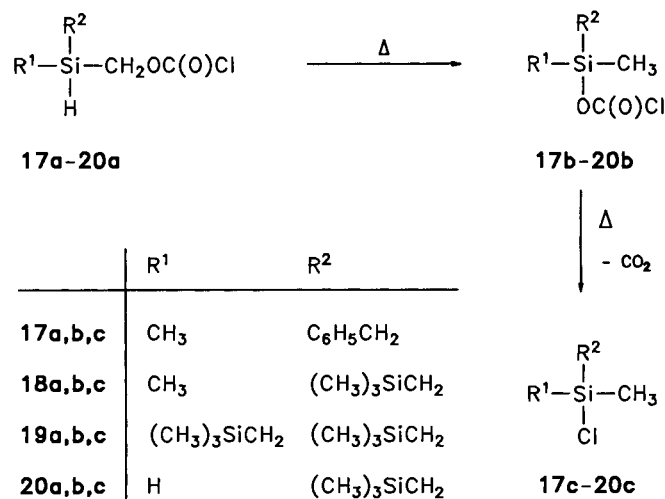
Natriumacetat in siedendem Dimethylformamid in das (Acetoxymethyl)silan **24** übergeführt wurde. Dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid – gefolgt von einer Aufarbeitung mit Salzsäure – ergab das (Hydroxymethyl)hydridosilan **25**, dessen Reaktion mit Essigsäureanhydrid dann zu **4a** führte (Gesamtausbeute 31%).

Das (Acetoxymethyl)hydridosilan **5a** wurde – ausgehend von käuflichem Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**26**) – durch eine vierstufige Synthese erhalten (Schema 8). Durch Umsetzung von **26** mit Benzylmagnesiumchlorid stellte man zunächst das entsprechende Benzylsilan **27** her, welches dann mit Essigsäure/Triethylamin in siedendem Toluol in das Acetoxy(acetoxymethyl)silan **28** übergeführt wurde. Dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid – gefolgt von einer Aufarbeitung mit Salzsäure – ergab das entspre-

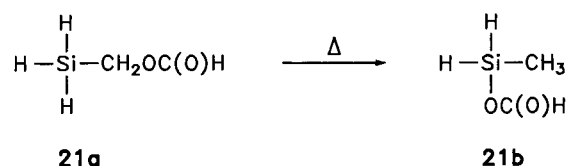
Schema 4



Schema 5



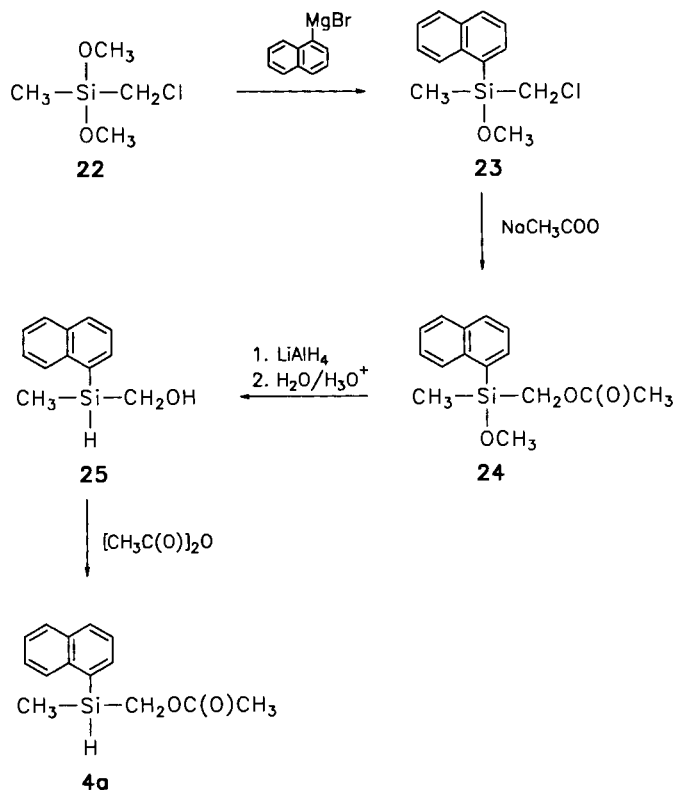
Schema 6



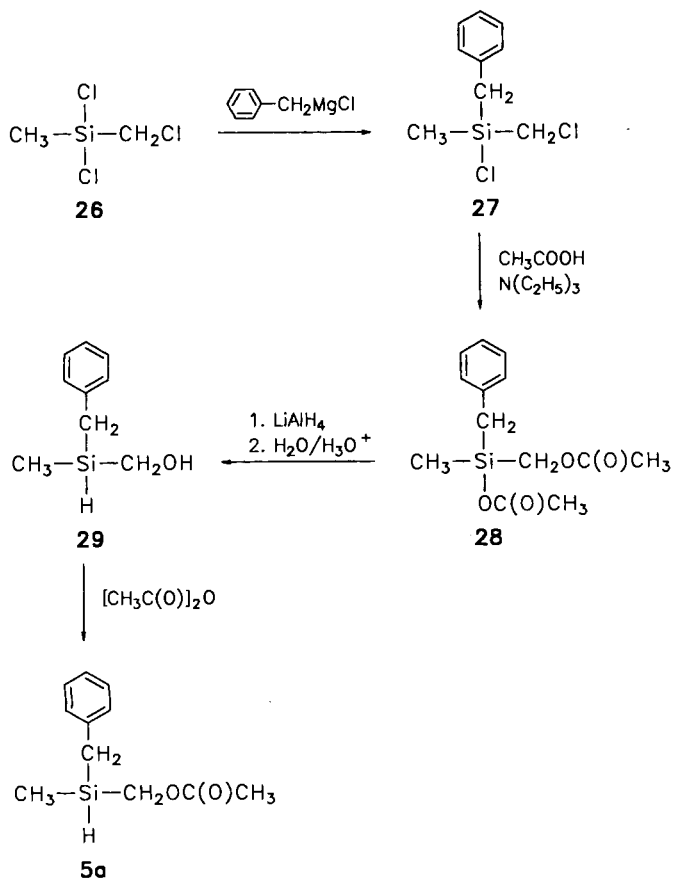
chende (Hydroxymethyl)hydridosilan **29**, welches dann mit Essigsäureanhydrid in **5a** übergeführt wurde (Gesamtausbeute 26%).

Die (Acetoxymethyl)hydridosilane **6a** und **7a** wurden – ausgehend von Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**26**) bzw. Dichlor(chlormethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan^[16] (**30**) – durch eine jeweils vierstufige Synthese dargestellt (Schema 9). Durch Umsetzung von **26** oder **30** mit [(Trimethylsilyl)methyl]magnesiumchlorid wurden zunächst die entsprechenden [(Trimethylsilyl)methyl]silane **31** bzw. **32** hergestellt, welche dann mit Essigsäure/Triethylamin in siedendem Toluol in die Acetoxy(acetoxymethyl)silane **33** bzw. **34** übergeführt wurden. Deren Umsetzung mit Lithiumalumi-

Schema 7

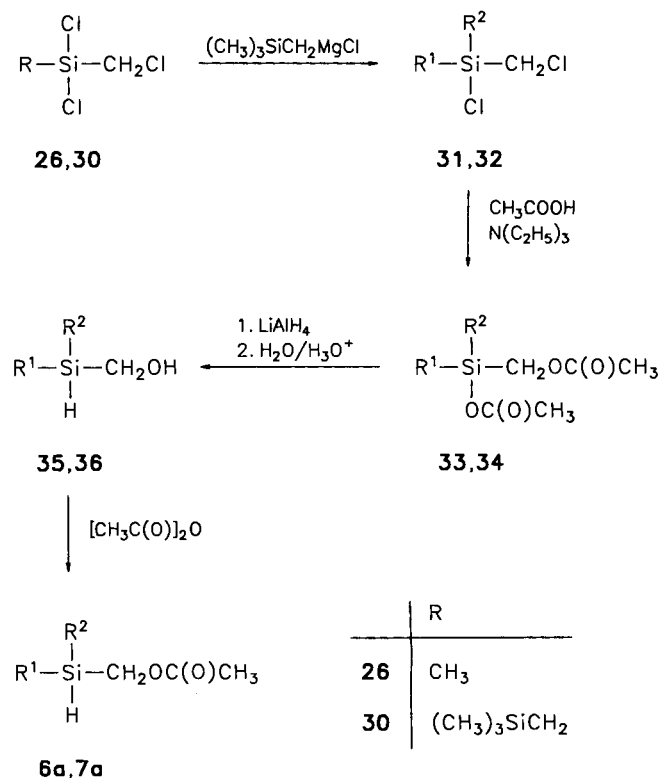


Schema 8



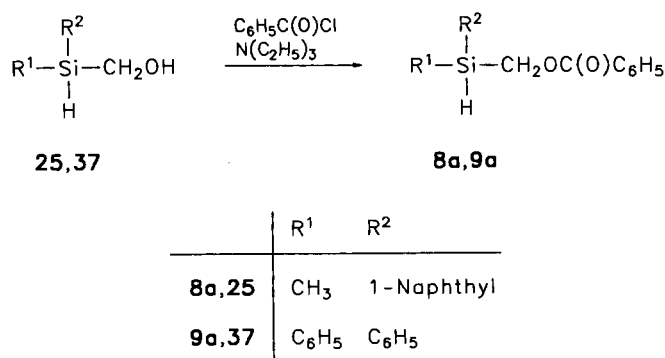
niumhydrid – gefolgt von einer Aufarbeitung mit Salzsäure – ergab die entsprechenden (Hydroxymethyl)hydridosilane **35** und **36**, welche dann mit Essigsäureanhydrid in **6a** bzw. **7a** übergeführt wurden (Gesamtausbeute 30 bzw. 34%).

Schema 9



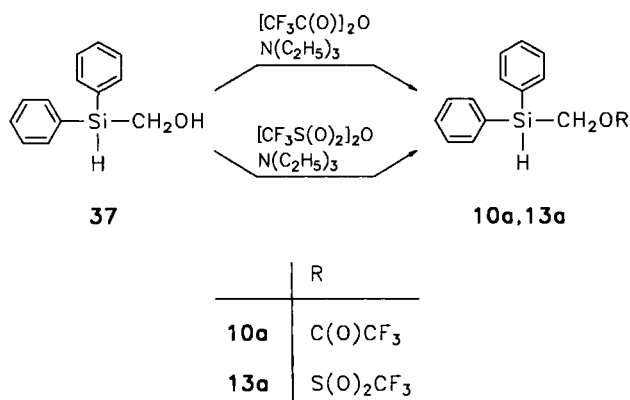
Die (Benzoyloxymethyl)hydridosilane **8a** und **9a** wurden gemäß Schema 10 durch Umsetzung von (Hydroxymethyl)methyl(1-naphthyl)silan (**25**) bzw. (Hydroxymethyl)diphenylsilan^[3] (**37**) mit Benzoylchlorid/Triethylamin hergestellt (Ausbeute 81 bzw. 91%).

Schema 10



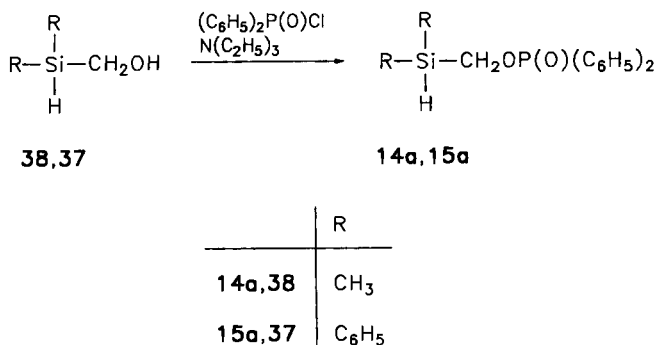
Das (Trifluoracetoxymethyl)hydridosilan **10a** und das (Trifluormethylsulfonyloxymethyl)hydridosilan **13a** wurden entsprechend Schema 11 durch Umsetzung von (Hydroxymethyl)diphenylsilan^[3] (**37**) mit Trifluoressigsäureanhydrid bzw. Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Triethylamin dargestellt (Ausbeute 95 bzw. 50%).

Schema 11



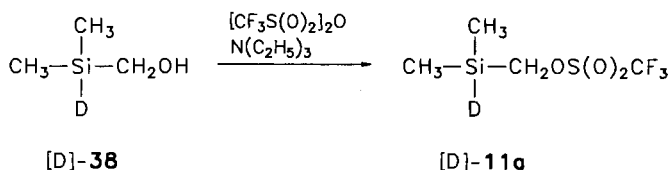
Die Darstellung der (Diphenylphosphinyloxymethyl)hydridosilane **14a** und **15a** erfolgte gemäß Schema 12 durch Umsetzung von (Hydroxymethyl)dimethylsilan^[3] (**38**) bzw. (Hydroxymethyl)diphenylsilan^[3] (**37**) mit Diphenylphosphinsäurechlorid/Triethylamin (Ausbeute 70 bzw. 82%).

Schema 12



Das Deuterio(trifluormethylsulfonyloxymethyl)silan [D]-**11a** wurde gemäß Schema 13 durch Umsetzung von Deuterio(hydroxymethyl)dimethylsilan ([D]-**38**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid/Triethylamin hergestellt (Ausbeute 71%).

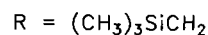
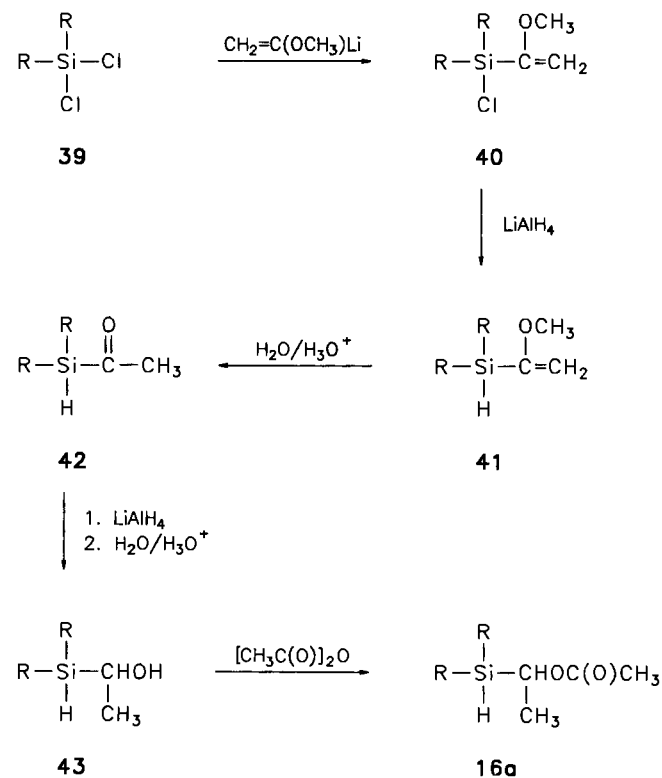
Schema 13



Das (1-Acetoxyethyl)hydridosilan **16a** wurde — ausgehend von Dichlorbis[(trimethylsilyl)methyl]silan^[4] (**39**) —

durch eine fünfstufige Synthese dargestellt (Schema 14). Durch Umsetzung von **39** mit (1-Methoxyvinyl)lithium wurde zunächst das entsprechende (1-Methoxyvinyl)silan **40** hergestellt, das dann — im Gemisch mit nicht umgesetztem **39** und dem Disubstitutionsprodukt [(CH₃)₃SiCH₂]₂Si[C(OCH₃)=CH₂]₂ — mit Lithiumaluminiumhydrid in das entsprechende Hydridosilan **41** übergeführt wurde. Durch Hydrolyse mit Salzsäure wurde hieraus das Acetylsilan **42** hergestellt. Dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid — gefolgt von einer Aufarbeitung mit Salzsäure — ergab das entsprechende (1-Hydroxyethyl)silan **43**, welches dann mit Essigsäureanhydrid in **16a** übergeführt wurde (Gesamtausbeute 14%).

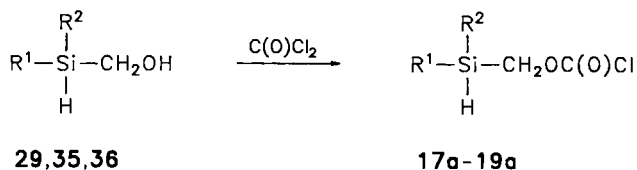
Schema 14



Die (Chlorcarbonyloxymethyl)hydridosilane **17a–19a** wurden — ausgehend von den entsprechenden (Hydroxymethyl)diorganylhidridosilanen **29**, **35** bzw. **36** — gemäß Schema 15 durch Umsetzung mit Phosgen synthetisiert (Ausbeute 37, 56 bzw. 67%).

Die durch Erhitzen der Silane **1a–20a** auch im präparativen Maßstab zugänglichen Verbindungen **1b–16b** (Schema 2 und 4) und **17c–20c** (Schema 5) waren bereits bekannt [gleiche Darstellungsmethode: **1b–3b**^[1a], **11b**^[1e], **12b**^[1e], **20c**^[1e], andere Darstellungsmethode: **14b**^[5], **17c**^[6], **18c**^[7]] oder wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert [**4b–10b**, **13b**, **15b**, **16b**, **19c**]. Mit Ausnahme der ³¹P-NMR-spektroskopisch nicht ganz einheitlichen Verbindungen **14b** und **15b** wurden die genannten Umwandlungs-

Schema 15



	R ¹	R ²
17a, 29	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂
18a, 35	CH ₃	(CH ₃) ₃ SiCH ₂
19a, 36	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	(CH ₃) ₃ SiCH ₂

produkte mit nahezu quantitativer Ausbeute in NMR-spektroskopisch (¹H, ¹³C) reiner Form erhalten.

¹H-NMR-Untersuchungen zur Kinetik

Die Kinetik der thermisch induzierten Umwandlungen der Silane **1a–20a** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch an ca. 0.6–0.1 M Lösungen der Substanzen in [D₆]Benzol verfolgt. Die Umlagerung von **9a** wurde außerdem an Lösungen dieser Verbindung in Cyclohexan und Aceton studiert.

Tab. 1. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ und Geschwindigkeitskonstanten k_9^{NMR} der thermisch induzierten Umwandlungen von **1a–20a** in C₆D₆^[a] sowie Vergleich mit den durch DSC-Messungen^[b] erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_9^{DSC} der Umlagerungen von **1a–16a**

Umlagerung	$\tau_{1/2}$ h	ϑ °C	k_9^{NMR} 10^{-5} s^{-1}	k_9^{DSC} 10^{-5} s^{-1}
1a → 1b	11	135	1.8	2.70 ± 0.25
2a → 2b	7.7	135	2.5	2.66 ± 0.04
3a → 3b	4.2	135	4.6	5.27 ± 0.34
4a → 4b	30	135	0.6	1.01 ± 0.04
5a → 5b	9.2	135	2.1	3.14 ± 0.20
6a → 6b	11	135	1.8	2.45 ± 0.27
7a → 7b	9.6	135	2.0	2.48 ± 0.08
8a → 8b	15	135	1.3	1.90 ± 0.07
9a → 9b	2.0	135	9.6	10.96 ± 0.19
10a → 10b	8.7	135	2.2	3.91 ± 0.55
11a → 11b	0.8	80	25.7	27.24 ± 0.58
12a → 12b	1.7	80	11.3	12.47 ± 0.18
13a → 13b	3.6	80	5.3	6.77 ± 0.13
14a → 14b	2.6	80	7.3	6.82 ± 0.04
15a → 15b	2.4	60	8.1	8.57 ± 0.27
16a → 16b	6.2	135	3.1	4.37 ± 0.08
17a → 17c	3.2	135	6.0	—
18a → 18c	3.6	135	5.3	—
19a → 19c	2.8	135	6.8	—
20a → 20c	3.3	135	5.8	—

^[a] Für die Umwandlungen von **9a** in Cyclohexan oder Aceton wurden kinetische Parameter gemessen, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den Daten übereinstimmen, die für die Umlagerung in C₆D₆ bestimmt wurden. — ^[b] Umwandlung in Substanz (**1a–9a**, **11a–13a**, **16a**) oder in C₆D₆ (**10a**, **14a**, **15a**).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt und werden dort den durch DSC-Untersuchungen erhaltenen Daten gegenübergestellt.

DSC-Untersuchungen zur Kinetik

Die kinetischen und energetischen Parameter (Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie, Reaktionsenthalpie) der Umlagerungsreaktionen der Silane **1a–16a** und [D]-**11a** wurden mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie^[8] (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ermittelt. Nach der Methode der Multiplen Linearen Regression (MLR) ergab sich für die Umlagerungen der untersuchten Substanzen jeweils eine Reaktionsordnung n nahe 1 (± 0.05). Die mit Hilfe der MLR erhaltenen Werte für den Frequenzfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A unterscheiden sich somit nur wenig von jenen Werten, die unter Anwendung der Auswertungsmethode von Borchardt und Daniels^[9] bei Annahme einer Reaktionsordnung von $n = 1$ erhalten wurden. In Tab. 2 sind daher nur die Ergebnisse der letztgenannten Auswertung (im Umsatzbereich von 10 bis 90%) und die daraus berechneten kinetischen Daten aufgelistet; in Tab. 3 sind die gemessenen Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ zusammengestellt. Angegeben sind jeweils der Mittelwert \bar{x} aus j bzw. i Messungen^[10] und der mittlere Fehler des Mittelwertes $\sigma_{\bar{x}}$ (Details: exp. Teil und Lit.^[1d,11]). Die mittels DSC-Untersuchungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerungen von **1a–9a**, **11a–13a** und **16a** in Substanz sowie für die Umlagerungen von **10a**, **14a** und **15a** in C₆D₆ werden in Tab. 1 den durch ¹H-NMR-Messungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerungen von **1a–16a** in C₆D₆ gegenübergestellt.

Eine verlässliche Bestimmung der Reaktionsordnung und der kinetischen Parameter für die Umwandlungen der Silane **17a–20a** (\rightarrow **17c–20c**) mittels DSC-Untersuchungen war nicht möglich. Die in Lit.^[9] beschriebene Auswertungsmethode ist auf diese Umwandlungen strenggenommen nicht anwendbar, weil davon auszugehen ist, daß sich diese Reaktionen jeweils aus zwei Teilschritten (Umlagerung + Decarboxylierung) mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten zusammensetzen. Die in Lit.^[9] beschriebene Methode liefert aber nur dann sinnvolle Ergebnisse, wenn die zweite Reaktion sehr schnell gegenüber der ersten ist. Ein weiteres Problem besteht darin, daß bei der Bildung eines gasförmigen Produktes (hier CO₂) störende Wärmeeffekte auftreten können.

Theoretische Untersuchungen

Die Umlagerungsreaktion **A** \rightarrow **B** wurde am Beispiel der Modellverbindungen **21a** (Edukt) und **21b** (Produkt) und des entsprechenden Übergangszustands theoretisch untersucht. Zur Berechnung der Moleküleigenschaften wurden das semiempirische MNDO-Verfahren^[12] und das ab-initio-Paket GAUSSIAN 82^[13] benutzt (Details: exp. Teil). Die aufwendigen ab-initio-Rechnungen legten eine Beschränkung auf möglichst wenige Basisfunktionen — also auch auf möglichst wenige Atome — nahe. Die bereits erwähnten Modellverbindungen sind die kleinstmöglichen, die den experimentell untersuchten Verbindungen entsprechen.

Tab. 2. Mittels DSC-Messungen bestimmte kinetische Parameter der Umlagerungen von **1a**–**16a** und [D]-**11a**^[a]

Umlagerung	Lösungs- mittel	j	lg(A/s ⁻¹)	$\frac{E_A}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{408}^\ddagger}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S_{408}^\ddagger}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{408}^\ddagger}{\text{kJ mol}^{-1}}$
1a → 1b	C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ CO C ₆ D ₆	4	9.72 ± 0.31	111.7 ± 2.7	108.3 ± 2.7	-69.9 ± 5.9	136.8 ± 0.3
2a → 2b		4	10.84 ± 0.10	120.49 ± 0.83	117.09 ± 0.83	-48.2 ± 1.9	136.78 ± 0.06
3a → 3b		2	10.60 ± 0.25	116.2 ± 2.2	112.9 ± 2.2	-52.9 ± 4.8	134.5 ± 0.2
4a → 4b		4	9.88 ± 0.22	116.20 ± 0.94	112.80 ± 0.94	-66.2 ± 2.1	139.84 ± 0.10
5a → 5b		4	10.36 ± 0.21	116.2 ± 1.8	112.8 ± 1.8	-57.5 ± 4.0	136.2 ± 0.2
6a → 6b		4	10.67 ± 0.26	119.4 ± 2.4	116.1 ± 2.4	-51.5 ± 5.0	137.1 ± 0.4
7a → 7b		8	10.99 ± 0.07	121.87 ± 0.67	118.48 ± 0.67	-45.5 ± 1.4	137.08 ± 0.12
8a → 8b		3	9.65 ± 0.12	112.3 ± 1.0	108.9 ± 1.0	-71.2 ± 2.3	137.9 ± 0.1
9a → 9b		4	10.42 ± 0.13	112.4 ± 1.1	109.0 ± 1.1	-56.4 ± 2.4	132.0 ± 0.1
9a → 9b		3	10.08 ± 0.19	109.6 ± 1.6	106.2 ± 1.6	-62.8 ± 3.7	131.9 ± 0.1
9a → 9b		3	10.00 ± 0.24	109.2 ± 2.0	105.8 ± 2.0	-64.4 ± 4.7	132.1 ± 0.2
10a → 10b	C ₆ D ₆	4	9.60 ± 0.20	109.6 ± 1.7	106.2 ± 1.7	-72.0 ± 3.8	135.6 ± 0.4
11a → 11b		4	10.06 ± 0.08	92.13 ± 0.59	88.73 ± 0.59	-63.2 ± 1.5	114.41 ± 0.04
[D]- 11a → [D]- 11b	C ₆ D ₆	5	10.33 ± 0.03	95.21 ± 0.22	91.82 ± 0.22	-58.16 ± 0.58	115.55 ± 0.03
12a → 12b		6	10.79 ± 0.07	99.31 ± 0.54	95.95 ± 0.54	-49.3 ± 1.4	116.07 ± 0.04
13a → 13b	C ₆ D ₆	5	10.80 ± 0.03	101.24 ± 0.22	97.85 ± 0.22	-48.99 ± 0.59	117.85 ± 0.06
14a → 14b		2	11.29 ± 0.15	104.5 ± 1.0	101.1 ± 1.0	-39.7 ± 2.9	117.3 ± 0.2
15a → 15b	C ₆ D ₆	4	11.76 ± 0.23	101.4 ± 1.6	98.0 ± 1.6	-30.7 ± 4.5	110.5 ± 0.2
15a → 15b		2	10.92 ± 0.17	95.6 ± 1.2	92.2 ± 1.2	-46.8 ± 3.3	111.3 ± 0.2
16a → 16b	C ₆ D ₆	3	10.75 ± 0.15	118.1 ± 1.3	114.7 ± 1.3	-50.0 ± 2.9	135.1 ± 0.1

^[a] In jenen Fällen, in denen kein Lösungsmittel angegeben ist, beziehen sich die Daten auf die Umlagerungen der reinen Substanzen. – Die Korrelationskoeffizienten für die Einzelauswertungen nach der Methode von Borchardt und Daniels^[9] sind in allen Fällen größer als 0.9990.

Tab. 3. Mittels DSC-Messungen bestimmte Reaktionsenthalpien der Umlagerungen von **1a**–**16a** und [D]-**11a**^[a]

Umlagerung	Lösungs- mittel	i	$\frac{\Delta_r H}{\text{kJ mol}^{-1}}$
1a → 1b	C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ CO C ₆ D ₆	1	-178.2
2a → 2b		4	-180.3 ± 2.7
3a → 3b		3	-187.4 ± 2.3
4a → 4b		4	-175.5 ± 1.3
5a → 5b		4	-147.9 ± 8.6
6a → 6b		2	-183.4 ± 4.3
7a → 7b		8	-168.1 ± 1.6
8a → 8b		3	-164.1 ± 2.6
9a → 9b		4	-169.1 ± 2.8
9a → 9b		3	-180.7 ± 4.3
9a → 9b		3	-168.6 ± 9.8
10a → 10b	C ₆ D ₆	4	-131.6 ± 6.9
11a → 11b		4	-218.0 ± 5.8
[D]- 11a → [D]- 11b	C ₆ D ₆	5	-198.0 ± 0.5
12a → 12b		4	-161.4 ± 2.2
13a → 13b	C ₆ D ₆	5	-193.4 ± 1.3
14a → 14b		1	-216.5
15a → 15b	C ₆ D ₆	2	-201.3 ± 1.3
15a → 15b		1	-219.2
16a → 16b	C ₆ D ₆	3	-163.1 ± 4.3

^[a] Siehe Fußnote von Tab. 2.

Aus den mit „double-zeta“-Basissätzen berechneten Bindungsenthalpien von **21a** und **21b** ergibt sich für die Reaktionsenthalpie der Umlagerung **21a** → **21b** ein Wert von

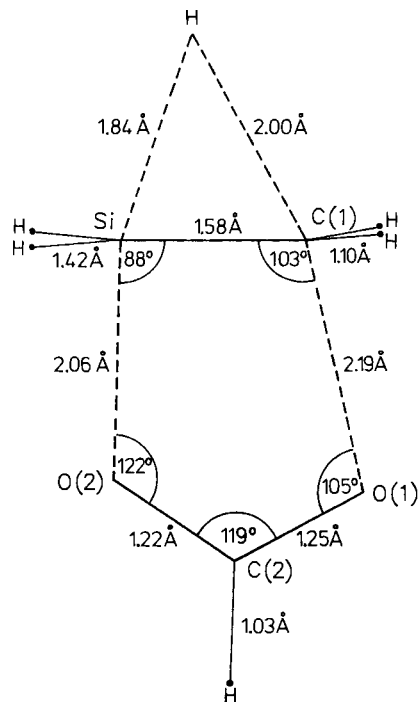
$\Delta_r H = -170 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Aktivierungsenthalpie beträgt $\Delta H^\ddagger = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Liegen die Bindungsabstände und -winkel vom Anfangs- und Endzustand im Rahmen des Erwarteten, so weist die Geometrie des Übergangszustands erhebliche Abweichungen von tabellierten Bindungslängen^[14] auf. Die Nichtwasserstoff-Atome des Übergangszustands (Schema 16) bilden einen planaren Fünfring mit der Atomsequenz [Si–C(1)–O(1)–C(2)–O(2)]. Jeder Versuch, diesen Ring zu verformen, führt zu einem Anstieg der Aktivierungsenthalpie. Die Bindungswinkel innerhalb des Rings betragen 103° [Si–C(1)–O(1)], 105° [C(1)–O(1)–C(2)], 119° [O(1)–C(2)–O(2)], 122° [C(2)–O(2)–Si] und 88° [O(2)–Si–C(1)]. Die Bindungsabstände innerhalb des Rings ergeben sich zu 1.58 Å [Si–C(1)], 2.19 Å [C(1)–O(1)], 1.25 Å [O(1)–C(2)], 1.22 Å [C(2)–O(2)] und 2.06 Å [O(2)–Si].

Die Geometrie des Übergangszustands ist – bei Nichtbeachtung des Unterschieds zwischen dem Si- und C(1)-Atom – beinahe symmetrisch bezüglich einer senkrecht zur Molekülebene stehenden Spiegelebene, die das C(2)-Atom und den Mittelpunkt der Si–C(1)-Bindung schneidet. Zu beachten sind der verkürzte Si–C(1)-Abstand sowie die ähnlich langen C(1)–O(1)- und Si–O(2)-Bindungen. Das wandernde Wasserstoff-Atom ist zwischen dem Si- und C(1)-Atom lokalisiert; der Si–H-Abstand beträgt 1.84 Å, und der entsprechende Winkel H–Si–C(1) ergibt sich zu 71°. Das wandernde Wasserstoff-Atom liegt innerhalb der Ringebene etwa gleich weit vom Si- und C(1)-Atom entfernt.

Im Verlauf der Geometrieoptimierung zerfällt zunächst der Fünfring [Bruch der C(1)–O(1)-Bindung und Festigung

Schema 16



der Si – O(2)-Bindung]; erst gegen Ende der Reaktion erfolgt die 1,2-Wasserstoff-Verschiebung vom Si- zum C(1)-Atom.

Zum Mechanismus der Umlagerung

Die hier untersuchte Umlagerung $A \rightarrow B$ läßt sich formal dem in der Literatur^[15] an mehreren Beispielen dokumentierten Reaktionstyp $R_2(X)Si - C(Y)R_2 \rightarrow R_2(Y)Si - C(X)R_2$ zuordnen, der durch eine thermisch induzierte 1,2-Verschiebung von X und Y im Sinne eines Substituentenaustauschs am Silicium und Kohlenstoff gekennzeichnet ist [$X/Y = SiMe_3/OAc$ ^[15b]; $Ph/F, Cl, Br, OAc, OTs$ ^[15c,e,g,h]; $Me/Br, OAc, OAc_f, OP(O)R_2$ ^[15e-g]; Et/Br ^[15e]; Cl/F ^[15d]]. Die wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen^[15e,g] zum Mechanismus dieser Reaktion machen allerdings deutlich, daß die Zusammenfassung aller in Lit.^[15] beschriebenen Umlagerungen zu einem Reaktionstyp nur formalen Charakter haben kann, da sich die einzelnen Umlagerungen nicht durch einen einheitlichen Reaktionsmechanismus beschreiben lassen. Die von uns durch Zufall entdeckte thermisch induzierte Umlagerung $A \rightarrow B$ (vgl. hierzu Lit.^[1a]) stellt mit ihrer 1,2-Wasserstoff-Verschiebung ($X = H$) einen Sonderfall dar und forderte deshalb zu mechanistischen Studien heraus^[16].

Die Reaktion $A \rightarrow B$ zeigt allgemein eine hohe negative Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ (Tab. 3). Die experimentell bestimmten Werte stimmen in den meisten Fällen sehr gut mit dem für die Modellreaktion $21a \rightarrow 21b$ berechneten Wert von $\Delta_r H = -170 \text{ kJ mol}^{-1}$ überein. Gleiches gilt auch für die experimentell bestimmten Aktivierungsenthalpien und den für das Modellsystem berechneten Wert von $\Delta H^\ddagger = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die kinetischen Experimente ergaben, daß die Silane **1a**–**20a** gemäß einer Kinetik 1. Ordnung umlagern, wobei Unterschiede im Frequenzfaktor um mehr als zwei Größen-

ordnungen beobachtet wurden (Tab. 1 und 2). Für die mittels 1H -NMR- und DSC-Untersuchungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wurde zumeist eine recht gute Übereinstimmung gefunden (Tab. 1)^[17]. Auffällig ist, daß vor allem der Säurerest OR^3 die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, während die an das Silicium-Atom gebundenen Substituenten R^1 und R^2 – abgesehen von dem die Umlagerung erschwerenden 1-Naphthyl-Rest – nur wenig Einfluß haben. Die Umlagerung der Silane **11a**–**15a** (Triflate und Phosphinate) erfolgt schon unter so milden Bedingungen, daß die Gewinnung reiner Präparate dieser Verbindungen bereits zu einem Problem wird.

Durch Kreuzungsexperimente mit **2a** und dem von **3a** abzuleitenden Isotopomer $Ph_2Si(D)CH_2OAc$ konnten wir bereits früher für die Umlagerung dieser Silane eine intramolekulare 1,2-Wasserstoff-Verschiebung nachweisen^[1a]. Da der für die Umlagerung von **11a** und $[D]-11a$ beobachtete kinetische Isotopeneffekt [$k_H/k_D = 1.55$; berechnet aus den entsprechenden Werten für k_{80}^{DSC} : $(27.24 \pm 0.58) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (**11a**) bzw. $(17.54 \pm 0.14) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($[D]-11a$)] vergleichsweise klein ist, kann die 1,2-Wasserstoff-Verschiebung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschlossen werden. Unter Einbeziehung der experimentell bestimmten Reaktionsordnung ($n = 1$) läßt sich damit auch auf eine intramolekulare 1,2-Wanderung des Säurerestes OR^3 schließen.

Die Tatsache, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels ist (Umlagerung von **9a** in Substanz, in Cyclohexan und in Aceton; Tab. 2), läßt einen ionischen Mechanismus unter Beteiligung von Kontakt-Ionenpaaren unwahrscheinlich erscheinen. Die hohe negative Aktivierungsentropie ΔS_{408}^\ddagger der Umlagerung (Tab. 2) legt vielmehr die Annahme eines hochgeordneten cyclischen Übergangszustands nahe, wie er auch aus den theoretischen Untersuchungen folgt (Schema 16). Ein weiteres experimentelles Indiz für einen derartigen Übergangszustand ist die hohe Beschleunigung der Reaktion durch Druck, wie sie am Beispiel der Umlagerung **9a** \rightarrow **9b** nachgewiesen wurde^[18].

Auf der Basis der hier vorgestellten experimentellen und theoretischen Untersuchungen schlagen wir für die Umlagerung $A \rightarrow B$ den folgenden Mechanismus vor: Im ersten Schritt der Reaktion kommt es zur Ausbildung eines hochgeordneten cyclischen Übergangszustands mit einem pentakoordinierten Silicium-Atom^[19], wie er in Schema 16 für die Reaktion der Modellverbindung **21a** skizziert ist. Dieser Übergangszustand zerfällt unter Aufbau der neuen Si–O-Bindung und Spaltung der C–O-Bindung, worauf sich schließlich eine rasche 1,2-Wasserstoff-Verschiebung anschließt. Diese Vorstellungen decken sich weitgehend mit dem Modell, das für die Umlagerung $Me_2PhSi - C(OAc)Ph_2 \rightarrow Me_2(OAc)Si - CPh_3$ entwickelt wurde^[15g]. Bei der letztgenannten Reaktion führt der Austausch des Acetat- durch den Trifluoracetat-Rest allerdings zu einer starken Reaktionsbeschleunigung, während wir selbst bei einem Acetat-/Trifluoracetat-Austausch (**3a/10a**) eine kleine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet haben (Tab. 2). Dies muß aber kein Widerspruch sein, denn bereits die Da-

ten in Tab. 2 machen deutlich, daß die Effekte der einzelnen Substituenten R^1 , R^2 und OR^3 auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht isoliert betrachtet werden dürfen, sondern daß diese Substituenteneffekte selbst vielmehr von den jeweils anderen Substituenten mit beeinflußt werden.

Diese Untersuchungen wurden durch Mittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie durch Chemikalienspenden der *Bayer AG* (Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld) unterstützt. Den Herren Prof. Dr. F.-G. Klärner und Dipl.-Chem. D. Hochstrate, Universität Bochum, danken wir für die Durchführung der Umlagerungsexperimente bei hohem Druck.

Experimenteller Teil

a) *Synthesen*: Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (trockener Stickstoff) durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei (Siedebereich des Petrolethers 40–70 °C). — Schmelzpunkte: Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Büchi, Typ 530. — $^1\text{H-NMR}$: WM-400- (400.1 MHz), AM-400- (400.1 MHz), AM-300- (300.1 MHz) oder AC-200-Gerät (200.1 MHz) der Fa. Bruker. Lösungsmittel C_6D_6 bzw. CDCl_3 ; interner Standard $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ($\delta = 7.15$), CHCl_3 ($\delta = 7.25$) oder TMS ($\delta = 0$). — $^{13}\text{C-NMR}$: WM-400- (100.6 MHz), AM-400- (100.6 MHz), AM-300- (75.5 MHz) oder AC-200-Gerät (50.3 MHz) der Fa. Bruker. Lösungsmittel und interner Standard C_6D_6 ($\delta = 128.0$) oder CDCl_3 ($\delta = 77.05$). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Zuordnungen enthalten. — $^{29}\text{Si-NMR}$: AC-200-Gerät (39.8 MHz) der Fa. Bruker. Lösungsmittel C_6D_6 oder CDCl_3 ; interner Standard TMS ($\delta = 0$). — $^{31}\text{P-NMR}$: AC-200-Gerät (81.0 MHz) der Fa. Bruker. Lösungsmittel C_6D_6 ; externer Standard 85proz. H_3PO_4 ($\delta = 0$). — EI-MS (70 eV): CH-7-Gerät der Fa. Varian MAT oder 8222-Gerät der Fa. Finnigan MAT. Den angegebenen m/z -Werten für die Molekül-Ionen und die ausgewählten charakteristischen Fragmente liegen die Massenzahlen der jeweiligen Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde. — CI-MS (NH_3): 8430-Gerät der Fa. Finnigan MAT.

(*Acetoxymethyl*)dimethylsilan (**1a**), (*Acetoxymethyl*)methylphenylsilan (**2a**) und (*Acetoxymethyl*)diphenylsilan (**3a**) wurden gemäß Lit.^[1a] synthetisiert.

(*Acetoxymethyl*)methyl(1-naphthyl)silan (**4a**): Eine Mischung aus 4.00 g (19.8 mmol) **25** und 2.62 g (25.7 mmol) Essigsäureanhydrid wurde 70 min bei 70 °C gerührt und das Produktgemisch sodann in Portionen von jeweils 1 g einer Kugelrohrdestillation unterworfen (130 °C/0.001 Torr); Ausb. 4.45 g (92%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.57$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 3H; SiCH_3), 1.99 (s, 3H; CCH_3), 4.15 (δ_{A}) und 4.22 (δ_{B}) [AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si}(\text{H}_x)\text{CH}_x\text{H}_y\text{Si}$, $J_{\text{AB}} = 14.4$ Hz, $J_{\text{AX}} = 3.4$ Hz, $J_{\text{BX}} = 2.6$ Hz, 2H; SiCH_2O], 4.93 (m, 1H; SiH), 7.4–8.1 (m, 7H; $\text{SiC}_{10}\text{H}_7$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.6$ (SiCH_3), 20.7 (CCH_3), 55.3 (SiCH_2O), 125.1, 125.7, 126.2, 127.5, 129.0, 130.7, 131.7, 133.1, 134.6 und 137.0 ($\text{SiC}_{10}\text{H}_7$), 171.6 (CO). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -19.7$. — EI-MS: m/z (%) = 244 (5) [M^+], 243 (13) [$M^+ - \text{H}$], 229 (27) [$M^+ - \text{CH}_3$], 185 (38) [$M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 171 (41) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 117 (100) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_7$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (244.4) Ber. C 68.81 H 6.60 Si 11.49
Gef. C 69.1 H 6.9 Si 11.5

Acetoxymethyl(1-naphthyl)silan (**4b**): Darstellung durch Erhitzen von **4a** (170 °C, 33 h); farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.73$ (s, 6H; SiCH_3), 2.10 (s, 3H; CCH_3), 7.4–8.1 (m, 7H; $\text{SiC}_{10}\text{H}_7$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.2$ (SiCH_3), 22.9 (CCH_3),

125.1, 125.6, 126.2, 127.6, 129.2, 130.9, 133.4, 133.7, 133.8 und 136.3 ($\text{SiC}_{10}\text{H}_7$), 171.4 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 244 (19) [M^+], 229 (93) [$M^+ - \text{CH}_3$], 187 (100) [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OSi}^+$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (244.4) Ber. C 68.81 H 6.60 Si 11.49
Gef. C 68.7 H 6.8 Si 11.4

(*Acetoxymethyl*)benzylmethylsilan (**5a**): Darstellung analog zur Synthese von **4a** durch Umsetzung von 3.33 g (20.0 mmol) **29** mit 2.04 g (20.0 mmol) Essigsäureanhydrid; Ausb. 1.97 g (47%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 58 °C/0.1 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 3H; SiCH_3), 2.04 (s, 3H; CCH_3), 2.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 2H; SiCH_2C), 3.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H; SiCH_2O), 4.03 (m, 1H; SiH), 7.0–7.2 (m, 5H; CC_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7.8$ (SiCH_3), 20.7 (CCH_3), 21.1 (SiCH_2C), 54.3 (SiCH_2O), 124.6, 128.2, 128.5 und 138.6 (CC_6H_5). — EI-MS: m/z = 208 (1) [M^+], 207 (1) [$M^+ - \text{H}$], 149 (4) [$M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 135 (6) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 117 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (208.3) Ber. C 63.42 H 7.74 Si 13.48
Gef. C 62.9 H 7.5 Si 13.2

*Acetoxymethyl*dimethylsilan (**5b**): Darstellung durch Erhitzen von **5a** (135 °C, 65 h); farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.26$ (s, 6H; SiCH_3), 2.04 (s, 3H; CCH_3), 2.36 (s, 2H; SiCH_2C), 6.9–7.3 (m, 5H; CC_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.3$ (SiCH_3), 22.8 (CCH_3), 25.8 (SiCH_2C), 124.6, 128.4 (2C) und 137.9 (CC_6H_5), 172.0 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 208 (6) [M^+], 193 (22) [$M^+ - \text{CH}_3$], 149 (10) [$M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 117 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (208.3) Ber. C 63.42 H 7.74 Gef. C 63.2 H 7.8

(*Acetoxymethyl*)methyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (**6a**): Darstellung analog zur Synthese von **4a** durch Umsetzung von 3.25 g (20.0 mmol) **35** mit 2.44 g (23.9 mmol) Essigsäureanhydrid (Reaktionszeit 3 h); Ausb. 2.83 g (69%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 32 °C/0.05 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.25$ (δ_{A}) und -0.17 (δ_{B}) [AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si}(\text{H}_x)\text{CH}_x\text{H}_y\text{Si}$, $J_{\text{AB}} = 13.9$ Hz, $J_{\text{AX}} = 4.9$ Hz, $J_{\text{BX}} = 3.2$ Hz, 2H; SiCH_2Si], 0.01 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 3H; SiCH_3), 2.01 (s, 3H; CCH_3), 3.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2H; SiCH_2O), 3.9–4.0 (m, 1H; SiH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5.0$ (SiCH_3), -1.8 (SiCH_2Si), 0.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 20.6 (CCH_3), 56.5 (SiCH_2O), 171.4 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 204 (3) [M^+], 203 (14) [$M^+ - \text{H}$], 189 (20) [$M^+ - \text{CH}_3$], 145 (12) [$M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 131 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 117 (64) [$M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2$ (204.4) Ber. C 47.01 H 9.86 Si 27.48
Gef. C 46.8 H 9.5 Si 27.0

Acetoxymethyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (**6b**): Darstellung durch Erhitzen von **6a** (135 °C, 67 h); farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.02$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.03 (s, 2H; SiCH_2Si), 0.26 (s, 6H; SiCH_3), 2.01 (s, 3H; CCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (SiCH_3), 1.0 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 4.3 (SiCH_2Si), 23.0 (CCH_3), 171.7 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 204 (1) [M^+], 189 (34) [$M^+ - \text{CH}_3$], 145 (5) [$M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 131 (86) [$M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$].

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2$ (204.4) Ber. C 47.01 H 9.86 Gef. C 46.9 H 9.9

(*Acetoxymethyl*)bis[(trimethylsilyl)methyl]silan (**7a**): Darstellung analog zur Synthese von **4a** durch Umsetzung von 3.24 g (13.8 mmol) **36** mit 1.55 g (15.2 mmol) Essigsäureanhydrid (Reaktionszeit 1.5 h); Ausb. 2.55 g (67%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 67 °C/0.1 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.22$ (δ_{A}) und -0.16 (δ_{B}) [AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si}(\text{H}_x)\text{CH}_x\text{H}_y\text{Si}$, $J_{\text{AB}} = 13.9$ Hz, $J_{\text{AX}} = 3.5$ Hz, $J_{\text{BX}} = 4.3$ Hz, 4H; SiCH_2Si], 0.02 (s, 18H; SiCH_3), 2.02 (s, 3H; CCH_3), 3.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H; SiCH_2O), 4.02 (m, 1H; SiH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.7$ (SiCH_2Si), 0.8 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 20.8 (CCH_3), 56.8 (SiCH_2O), 171.5 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 276

(7) $[M^+]$, 275 (26) $[M^+ - H]$, 233 (48) $[M^+ - C(O)CH_3]$, 203 (90) $[M^+ - CH_2OC(O)CH_3]$, 189 (96) $[M^+ - CH_2Si(CH_3)_3]$, 73 (100) $[Si(CH_3)_3]^+$.

$C_{11}H_{28}O_2Si$ (276.6) Ber. C 47.77 H 10.20 Si 30.46
Gef. C 47.8 H 10.5 Si 30.5

Acetoxymethylbis(trimethylsilyl)methylsilan (7b): Darstellung durch Erhitzen von **7a** (135°C, 60 h); farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.01$ (δ_A) und 0.13 (δ_B) (AB-System, $J_{AB} = 13.8$ Hz, 4H; $SiCH_2Si$), 0.04 [s, 18H; $Si(CH_3)_3$], 0.29 (s, 3H; $SiCH_3$), 2.02 (CCH₃). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.2$ [$Si(CH_3)_3$], 1.9 ($SiCH_3$), 5.5 ($SiCH_2Si$), 23.2 (CCH₃), 171.6 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 261 (100) $[M^+ - CH_3]$, 217 (6) $[M^+ - OC(O)CH_3]$, 203 (98) $[M^+ - Si(CH_3)_3]$.

$C_{11}H_{28}O_2Si$ (276.6) Ber. C 47.77 H 10.20 Si 30.46
Gef. C 47.5 H 10.2 Si 30.3

(Benzoyloxymethyl)methyl(1-naphthyl)silan (8a): Zu einer Lösung von 5.00 g (24.7 mmol) **25** und 2.50 g (24.7 mmol) Triethylamin in 200 ml Petrolether wurde bei -70°C unter Rühren innerhalb von 20 min eine Lösung von 3.47 g (24.7 mmol) Benzoylchlorid in 25 ml Petrolether getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 20 h bei Raumtemp., filtrierte und befreite das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Der Rückstand wurde in 40 ml Diethylether aufgenommen und die etherische Lösung mit 20 ml Wasser gewaschen. Man extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Extrakte mit Na_2SO_4 , entfernte das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und kristallisierte den Rückstand bei -20°C aus Diethylether/Petrolether (1/2, v/v); Ausb. 6.12 g (81%) einer bei Raumtemp. flüssigen, farblosen Substanz. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.65$ (d, $^3J_{HH} = 3.8$ Hz, 3H; $SiCH_3$), 4.40 (δ_A) und 4.46 (δ_B) [AB-Teil des ABX-Systems $Si(H_X)CH_2H_BO$, $J_{AB} = 14.35$ Hz, $J_{AX} = 3.2$ Hz, $J_{BX} = 2.6$ Hz, 2H; $SiCH_2O$], 5.04 (m, 1H; SiH), 7.3–8.2 (m, 12H; $SiC_{10}H_7$, CC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -6.5$ ($SiCH_3$), 55.7 ($SiCH_2O$), 125.2, 125.8, 126.4, 127.6, 128.3, 129.1, 129.6, 130.3, 130.8, 131.8, 132.8, 134.7 und 137.1 ($SiC_{10}H_7$, CC_6H_5), 167.3 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 305 (4) $[M^+ - H]$, 179 (44) $[M^+ - C_{10}H_7]$, 105 (100) $[C_6H_5CO^+]$.

$C_{19}H_{18}O_2Si$ (306.4) Ber. C 74.47 H 5.92 Gef. C 74.9 H 5.9

(Benzoyloxy)dimethyl(1-naphthyl)silan (8b): Darstellung durch Erhitzen von **8a** (150°C, 48 h); farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.78$ (s, 6H; $SiCH_3$), 7.0–8.3 (m, 12H; $SiC_{10}H_7$, CC_6H_5). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.7$ ($SiCH_3$), 126.0, 126.6, 127.2, 128.8, 129.2, 130.2, 131.3, 132.0, 132.5, 133.7, 134.7, 134.8, 135.1 und 137.7 ($SiC_{10}H_7$, CC_6H_5), 167.1 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 306 (6) $[M^+]$, 291 (100) $[M^+ - CH_3]$, 179 (26) $[M^+ - C_{10}H_7]$.

$C_{19}H_{18}O_2Si$ (306.4) Ber. C 74.47 H 5.92 Gef. C 74.9 H 6.1

(Benzoyloxymethyl)diphenylsilan (9a): Darstellung analog zur Synthese von **8a** durch Umsetzung von 5.00 g (23.3 mmol) **37** mit 2.53 g (25.0 mmol) Triethylamin und 3.51 g (25.0 mmol) Benzoylchlorid in 200 ml Pentan; Ausb. 6.77 g (91%) weiße Kristalle, Schmp. 38°C (Aceton). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.56$ (d, $^3J_{HH} = 2.9$ Hz, 2H; $SiCH_2O$), 5.13 (t, $^3J_{HH} = 2.9$ Hz, 1H; SiH), 7.4–8.0 (m, 15H; SiC_6H_5 , CC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 54.4$ ($SiCH_2O$), 128.2, 128.3, 129.3, 130.2, 130.3, 131.4, 132.8 und 135.4 (SiC_6H_5 , CC_6H_5), 167.2 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 318 (6) $[M^+]$, 317 (20) $[M^+ - H]$, 241 (100) $[M^+ - C_6H_5]$.

$C_{20}H_{18}O_2Si$ (318.4) Ber. C 75.43 H 5.70 Gef. C 76.0 H 5.8

(Benzoyloxy)methyldiphenylsilan (9b): Darstellung durch Erhitzen von **9a** (150°C, 24 h); farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.93$ (s, 3H; $SiCH_3$), 7.0–8.2 (m, 15H; SiC_6H_5 , CC_6H_5). — ^{13}C -

NMR (C_6D_6): $\delta = -2.3$ ($SiCH_3$), 127.9, 128.5, 130.5, 130.6, 131.8, 133.1, 134.5 und 135.0 (SiC_6H_5 , CC_6H_5), 166.3 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 303 (10) $[M^+ - CH_3]$, 241 (42) $[M^+ - C_6H_5]$, 197 (100) $[M^+ - OC(O)C_6H_5]$.

$C_{20}H_{18}O_2Si$ (318.4) Ber. C 75.43 H 5.70 Gef. C 75.4 H 6.1

Diphenyl(trifluoracetoxymethyl)silan (10a): Zu einer Lösung von 2.14 g (9.98 mmol) **37** und 1.01 g (9.98 mmol) Triethylamin in 30 ml Diethylether/Pentan (1/2, v/v) wurde bei -40°C unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.10 g (10.0 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 20 ml Pentan getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man weitere 10 min bei -40°C, extrahierte dann zügig dreimal mit je 10 ml Wasser, trocknete die etherische Phase mit Na_2SO_4 , befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und kristallisierte den Rückstand bei -20°C aus Pentan; Ausb. 2.94 g (95%), weiße Kristalle, Schmp. ca. 17°C. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.57$ (d, $^3J_{HH} = 2.9$ Hz, 2H; $SiCH_2O$), 5.08 (t, $^3J_{HH} = 2.9$ Hz, 1H; SiH), 7.3–7.6 (m, 10H; SiC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 58.2$ ($SiCH_2O$), 114.6 (q, $^1J_{CF} = 285.1$ Hz; CCF_3), 128.4, 129.8, 130.7 und 135.4 (SiC_6H_5), 158.0 (q, $^2J_{CF} = 42.2$ Hz; CO). — ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -21.7$. — EI-MS: m/z (%) = 309 (16) $[M^+ - H]$, 233 (36) $[M^+ - C_6H_5]$, 183 (100) $[M^+ - CH_2OC(O)CF_3]$. $C_{15}H_{13}F_3O_2Si$ (310.3) Ber. C 58.05 H 4.22 Gef. C 58.3 H 4.2

Methyldiphenyl(trifluoracetoxymethyl)silan (10b): Darstellung durch Erhitzen von **10a** (150°C, 12 h); farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.98$ (s, 3H; $SiCH_3$), 7.4–7.7 (m, 10H; SiC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -2.5$ ($SiCH_3$), 114.6 (q, $^1J_{CF} = 286.0$ Hz; CCF_3), 128.9, 131.8, 132.0 und 135.0 (SiC_6H_5), 156.4 (q, $^2J_{CF} = 42.6$ Hz; CO). — EI-MS: m/z (%) = 310 (12) $[M^+]$, 295 (11) $[M^+ - CH_3]$, 201 (100), 105 (30) $[SiC_6H_5^+]$.

$C_{15}H_{13}F_3O_2Si$ (310.3) Ber. C 58.05 H 4.22 Gef. C 58.3 H 4.5

Dimethyl(trifluormethylsulfonyloxymethyl)silan (11a): Darstellung gemäß Lit.^[1c].

Deuteriodimethyl(trifluormethylsulfonyloxymethyl)silan ([D]-11a): Darstellung in Analogie zu **11a** durch Umsetzung von [D]-**38** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid; Ausb. 71%. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.24$ (1:1:1-t, $^3J_{HD} = 0.5$ Hz, 6H; $SiCH_3$), 4.35 („s“, 2H; $SiCH_2O$). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -6.9$ ($SiCH_3$), 69.5 ($SiCH_2O$), 118.9 (q, $^1J_{CF} = 320.8$ Hz; SCF_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -15.9$ (1:1:1-t, $^1J_{SiD} = 30.4$ Hz).

$C_4H_8DF_3O_2Si$ (223.3) Ber. C 21.52 H(D) 4.51 S 14.36
Gef. C 21.8 H(D) 4.3 S 14.5

Methylphenyl(trifluormethylsulfonyloxymethyl)silan (12a): Darstellung gemäß Lit.^[1c].

Diphenyl(trifluormethylsulfonyloxymethyl)silan (13a): Zu einer Lösung von 6.50 g (30.3 mmol) **37** und 3.40 g (33.6 mmol) Triethylamin in 35 ml Tetrachlormethan wurde bei -60°C unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 9.20 g (32.6 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 35 ml Tetrachlormethan getropft. Nach Entfernen des Kühlbads rührte man weitere 5 min, trennte durch Dekantieren von dem ölig anfallenden Triethylammoniumtrifluormethansulfonat ab, wusch die Tetrachlormethan-Phase zweimal mit je 30 ml Wasser, trocknete mit Na_2SO_4 und befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Der Rückstand wurde in 10 ml Pentan aufgenommen und bei -60°C kristallisiert; Ausb. 5.2 g (50%) einer bei Raumtemp. farblosen Flüssigkeit. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.72$ (qd, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz, $^5J_{HF} = 0.3$ Hz, 2H; $SiCH_2O$), 5.10 (t, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz, 1H; SiH), 7.3–7.6 (m, 10H; SiC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 67.4$ ($SiCH_2O$), 118.8 (q, $^1J_{CF} = 320.4$ Hz; SCF_3), 128.6, 128.8, 131.1 und 135.4 (SiC_6H_5). — ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -21.6$. — EI-MS: m/z (%) = 346 (5) $[M^+]$,

345 (12) [$M^+ - H$], 269 (18) [$M^+ - C_6H_5$], 197 (18) [$M^+ - OS(O)_2CF_3$], 183 (100) [$M^+ - CH_2OS(O)_2CF_3$].

$C_{14}H_{13}F_3O_3SSi$ (346.4) Ber. C 48.54 H 3.78 Gef. C 48.7 H 3.6

Methyldiphenyl(trifluormethylsulfonyloxy)silan (13b): Darstellung durch Erhitzen von **13a** (110°C, 1.5 h); farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.68 (s, 3H; $SiCH_3$), 7.0–7.2 und 7.4–7.5 (m, 10H; SiC_6H_5). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 2.7 ($SiCH_3$), 121.9 (q, $^1J_{CF}$ = 317.8 Hz; SCF_3), 129.3, 131.2, 132.5 und 135.3 (SiC_6H_5). — EI-MS: m/z (%) = 346 (40) [M^+], 331 (38) [$M^+ - CH_3$], 277 (3) [$M^+ - CF_3$], 201 (100), 197 (36) [$M^+ - OS(O)_2CF_3$]. — MS-Hochauflösung für $C_{14}H_{13}F_3O_3SSi$ [M^+]: 346.0307 (ber.), 346.0286 (gef.); MS-Hochauflösung für [$M^+ - CH_3$]: 331.0072 (ber.), 331.0079 (gef.).

(Diphenylphosphinyloxymethyl)dimethylsilan (14a): Zu einer Lösung von 4.88 g (54.1 mmol) **38** und 5.60 g (55.3 mmol) Triethylamin in 40 ml Toluol wurde bei 0°C unter Rühren innerhalb von 10 min eine Lösung von 11.7 g (49.4 mmol) Diphenylphosphinsäurechlorid in 40 ml Toluol getropft. Man rührte 1 h bei 0°C und 15 h bei Raumtemp. und versetzte dann mit 40 ml 1 M Salzsäure und 100 ml Diethylether. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit 20 ml Wasser, 40 ml 5proz. wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung und 20 ml Wasser gewaschen. Dann trocknete man mit Na_2SO_4 , filtrierte durch eine 5 cm dicke Schicht von Kieselgel 60 (aufgeschwemmt in Diethylether), befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und kristallisierte den Rückstand bei –20°C aus Petrolether; Ausb. 10.0 g (70%) weiße Kristalle, Schmp. 38–39°C. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = –0.02 (d, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 6H; $SiCH_3$), 3.72 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, $^3J_{HP}$ = 6.9 Hz, 2H; $SiCH_2O$), 4.08 (tsept, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 1H; SiH), 7.0–7.1 und 7.8–7.9 (m, 10H; PC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = –6.3 ($SiCH_3$), 55.5 (d, $^2J_{CP}$ = 8.3 Hz, 2H; $SiCH_2O$), 128.7 (d, J_{CP} = 12.8 Hz), 131.6 (d, J_{CP} = 2.8 Hz), 132.1 (d, J_{CP} = 9.6 Hz) und 133.0 (d, J_{CP} = 135.1 Hz) (PC_6H_5). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 31.6. — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): δ = –14.9 (d, $^3J_{SiP}$ = 10.8 Hz). — EI-MS: m/z (%) = 289 (100) [$M^+ - H$], 275 (40) [$M^+ - CH_3$].

$C_{15}H_{19}O_2PSi$ (290.4) Ber. C 62.05 H 6.59 Si 9.67

Gef. C 61.8 H 6.7 Si 9.4

(Diphenylphosphinyloxy)trimethylsilan (14b): Darstellung durch Erhitzen einer 0.4 M Lösung von **14a** in Toluol (100°C, 12 h) und nachfolgende Verdampfung des Lösungsmittels im Vakuum; weißer, nicht ganz einheitlicher Feststoff. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.18 (s, 9H; $SiCH_3$), 7.05–7.1 und 7.8–7.9 (m, 10H; PC_6H_5). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 1.3 ($SiCH_3$), 128.5 (d, J_{CP} = 13.0 Hz), 131.5 (d, J_{CP} = 10.1 Hz), 131.6 (d, J_{CP} = 2.8 Hz) und 135.7 (d, J_{CP} = 138.6 Hz) (PC_6H_5). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 21.5.

(Diphenylphosphinyloxymethyl)diphenylsilan (15a): Darstellung analog zur Synthese von **14a** durch Umsetzung von 4.80 g (22.4 mmol) **37** mit 2.40 g (23.7 mmol) Triethylamin und 5.10 g (21.6 mmol) Diphenylphosphinsäurechlorid in 20 ml Toluol; Ausb. 7.30 g (82%), weiße Kristalle, Schmp. (Zers.) 80–85°C. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 4.27 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.9 Hz, $^3J_{HP}$ = 5.9 Hz, 2H; $SiCH_2O$), 5.15 (t, $^3J_{HH}$ = 2.8 Hz, 1H; SiH), 7.0–7.9 (m, 20H; SiC_6H_5 , PC_6H_5). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 53.7 (d, $^2J_{CP}$ = 8.5 Hz; $SiCH_2O$), 128.4, 128.6 (d, J_{CP} = 12.2 Hz), 130.4, 131.5, 131.9 (d, J_{CP} = 2.6 Hz), 132.1 (d, J_{CP} = 9.9 Hz), 134.8 (d, J_{CP} = 134.8 Hz) und 135.8 (SiC_6H_5 , PC_6H_5). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 32.5. — CI-MS (pos.; NH_3 , 120°C): m/z (%) = 415 (21) [$M^+ + H$], 337 (100) [$M^+ - C_6H_5$].

$C_{25}H_{23}O_2PSi$ (414.5) Ber. C 72.44 H 5.59 Gef. C 72.7 H 5.9

(Diphenylphosphinyloxy)methyldiphenylsilan (15b): Darstellung durch Erhitzen einer 0.4 M Lösung von **15a** in Toluol (100°C, 3 h) und nachfolgendes Verdampfen des Lösungsmittels; farblose, nicht

ganz einheitliche Flüssigkeit. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.78 (s, 3H; $SiCH_3$), 7.1–7.9 (m, 20H; SiC_6H_5 , PC_6H_5). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 23.2.

(1-Acetoxyethyl)bis(trimethylsilyl)methylsilan (16a): Darstellung analog zur Synthese von **4a** durch Umsetzung von 4.97 g (20.0 mmol) **43** mit 2.24 g (21.9 mmol) Essigsäureanhydrid (Reaktionsdauer 2 h); Ausb. 3.30 g (57%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 60°C/0.07 Torr. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = –0.35–0.15 (m, 4H; $SiCH_2Si$), –0.01 (s, 9H; $SiCH_3$), 0.00 (s, 9H; $SiCH_3$), 1.23 (d, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H; $SiCHCH_3$), 1.74 [s, 3H; $C(O)CH_3$], 4.05 (m, 1H; SiH), 4.67 (qd, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H; $SiCHCH_3$). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = –1.8 ($SiCH_2Si$), –1.6 ($SiCH_2Si$), 0.88 ($SiCH_3$), 0.91 ($SiCH_3$), 16.8 ($SiCHCH_3$), 20.9 [$C(O)CH_3$], 63.5 ($SiCHCH_3$), 170.0 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 290 (1) [M^+], 275 (5) [$M^+ - CH_3$], 203 (100) [$M^+ - CH(CH_3)OC(O)CH_3$], 73 (78) [$Si(CH_3)_3^+$].

$C_{12}H_{30}O_2Si_3$ (290.6) Ber. C 49.59 H 10.40 Si 28.99

Gef. C 49.3 H 10.5 Si 29.2

Acetoxyethylbis(trimethylsilyl)methylsilan (16b): Darstellung durch Erhitzen von **16a** (135°C, 60 h); farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.03 (δ_A) und 0.07 (δ_B) (AB-Teil, J_{AB} = 13.4 Hz, 4H; $SiCH_2Si$), 0.07 (s, 18H; $SiCH_3$), 0.79 (q, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2H; $SiCH_2CH_3$), 0.98 (t, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 3H; $SiCH_2CH_3$), 1.77 [s, 3H; $C(O)CH_3$]. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 1.2 ($SiCH_3$), 3.2 ($SiCH_2Si$), 6.9 ($SiCH_2CH_3$), 9.8 ($SiCH_2CH_3$), 22.5 [$C(O)CH_3$], 170.2 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 275 (26) [$M^+ - CH_3$], 261 (31) [$M^+ - CH_2CH_3$], 203 (100) [$M^+ - CH_2Si(CH_3)_3$].

$C_{12}H_{30}O_2Si_3$ (290.6) Ber. C 49.59 H 10.40 Gef. C 49.7 H 10.4

Benzyl(chlorformyloxymethyl)methylsilan (17a): In eine Lösung von 8.00 g (48.1 mmol) **29** in 30 ml Phosgen-gesättigtem Benzol wurde innerhalb von 3 h unter Rühren bei 6°C ein schwacher Phosgen-Strom geleitet. Anschließend rührte man noch 30 min bei Raumtemp., entfernte durch Einleiten eines Stickstoffstromes das überschüssige Phosgen und den gebildeten Chlorwasserstoff, befreite unter vermindertem Druck von den leichtflüchtigen Bestandteilen und unterwarf den Rückstand einer mehrmaligen schonenden Vakuum-Destillation über eine Vigreux-Kolonne; Ausb. 4.10 g (37%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 56°C/0.15 Torr. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.19 (d, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz; $SiCH_3$), 2.29 (d, $^3J_{HH}$ = 3.4 Hz, 2H; $SiCH_2C$), 4.0–4.2 (m, 3H; SiH und $SiCH_2O$), 7.0–7.3 (m, 5H; CC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = –8.0 ($SiCH_3$), 20.7 ($SiCH_2C$), 63.2 ($SiCH_2O$), 125.1, 128.2, 128.8 und 137.7 (CC_6H_5), 151.7 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 137 (100) [$M^+ - CH_2C_6H_5$], 135 (6) [$M^+ - CH_2OC(O)Cl$].

$C_{10}H_{13}ClO_2Si$ (228.8)

Ber. C 52.51 H 5.73 Cl 15.50 Si 12.28

Gef. C 52.3 H 6.0 Cl 15.1 Si 12.3

Benzylchlorodimethylsilan (17c): Darstellung durch Erhitzen von **17a** (135°C, 36 h); farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.40 (s, 6H; $SiCH_3$), 2.42 (s, 2H; $SiCH_2C$), 7.0–7.4 (m, 5H; CC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.2 ($SiCH_3$), 28.9 ($SiCH_2C$), 125.0, 128.5, 128.7 und 137.1 (CC_6H_5). — EI-MS: m/z (%) = 184 (78) [M^+], 149 (10) [$M^+ - Cl$], 93 (100) [$M^+ - CH_2C_6H_5$].

$C_9H_{13}ClSi$ (184.7)

Ber. C 58.51 H 7.09 Cl 19.19 Si 15.20

Gef. C 58.6 H 7.0 Cl 18.9 Si 14.8

(Chlorformyloxymethyl)methyl(trimethylsilyl)methylsilan (18a): Darstellung analog zur Synthese von **17a** durch Umsetzung von 6.36 g (39.2 mmol) **35** mit Phosgen; Ausb. 4.90 g (56%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 39°C/0.06 Torr. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = –0.18 (δ_A) und –0.11 (δ_B) [AB-Teil des ABX-Systems $Si(H_X)CH_AH_BSi$, J_{AB} = 13.9 Hz, J_{AX} = 5.2 Hz, J_{BX} = 3.1 Hz, 2H;

SiCH₂Si], 0.05 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.20 (d, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 3H; SiCH₃), 4.1–4.2 (m, 3H; SiH und SiCH₂O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –5.2 (SiCH₃), –2.2 (SiCH₂Si), 0.6 [Si(CH₃)₃], 65.5 (SiCH₂O), 151.7 (CO). – EI-MS: *m/z* (%) = 209 (4) [*M*⁺ – CH₃], 145 (38) [*M*⁺ – OC(O)Cl], 137 (68) [*M*⁺ – CH₂Si(CH₃)₃], 131 (100) [*M*⁺ – CH₂OC(O)Cl].

C₇H₁₇ClO₂Si₂ (224.8) Ber. C 37.40 H 7.62 Cl 15.77
Gef. C 37.4 H 7.5 Cl 16.1

Chlordimethyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (18c): Darstellung durch Erhitzen von **18a** (135°C, 40 h); farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.15 (s, 2H; SiCH₂C), 0.43 [s, 6H; Si(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 [Si(CH₃)₃], 4.7 (Si(CH₃)₂), 7.8 (SiCH₂C). – EI-MS: *m/z* (%) = 180 (28) [*M*⁺], 165 (100) [*M*⁺ – CH₃], 93 (8) [*M*⁺ – CH₂Si(CH₃)₃], 73 (50) [Si(CH₃)₃⁺].

C₆H₁₇ClSi₂ (180.8) Ber. C 39.85 H 9.48 Cl 19.61
Gef. C 40.1 H 9.8 Cl 19.6

(Chlorformyloxymethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]silan (19a): Darstellung analog zur Synthese von **17a** durch Umsetzung von 3.20 g (13.6 mmol) **36** mit Phosgen; Ausb. 2.70 g (67%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 53°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.16 (δ_A) und –0.11 (δ_B) [AB-Teil des ABX-Systems Si(H_X)CH_AH_BSi, J_{AB} = 14.0 Hz, J_{AX} = 3.6 Hz, J_{BX} = 4.2 Hz, 4H; SiCH₂Si], 0.06 (s, 18H; SiCH₃), 4.12 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H; SiCH₂O), 4.08 (m, 1H; SiH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –1.2 (SiCH₂Si), 0.6 (SiCH₃), 65.7 (SiCH₂O), 151.7 (CO). – EI-MS: *m/z* (%) = 217 (8) [*M*⁺ – OC(O)Cl], 209 [*M*⁺ – CH₂Si(CH₃)₃], 203 (58) [*M*⁺ – CH₂OC(O)Cl], 73 (100) [Si(CH₃)₃⁺].

C₁₀H₂₅ClO₂Si₃ (297.0)
Ber. C 40.44 H 8.48 Cl 11.94 Si 28.37
Gef. C 40.4 H 8.6 Cl 12.1 Si 28.2

Chlormethylbis[(trimethylsilyl)methyl]silan (19c): Darstellung durch Erhitzen von **19a** (135°C, 30 h); farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 [s, 18H; Si(CH₃)₃], 0.09 (δ_A) und 0.15 (δ_B) (AB-System, J_{AB} = 13.6 Hz, 4H; SiCH₂Si), 0.43 (s, 3H; SiCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 [Si(CH₃)₃], 5.9 (SiCH₃), 9.1 (SiCH₂Si). – EI-MS: *m/z* (%) = 252 (3) [*M*⁺], 237 (100) [*M*⁺ – CH₃].

C₉H₂₅ClSi₃ (253.0) Ber. C 42.73 H 9.96 Cl 14.01
Gef. C 43.1 H 10.1 Cl 14.1

(Chlorformyloxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (20a): Darstellung gemäß Lit.^[1e]

(Chlormethyl)dimethoxymethylsilan (22): Darstellung gemäß Lit.^[12]

(Chlormethyl)methoxymethyl(1-naphthyl)silan (23): Zu einer Lösung von 75.8 g (0.49 mol) **22** in 200 ml Diethylether wurde bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 2 h eine aus 12.2 g (0.50 mol) Magnesium und 103.5 g (0.50 mol) 1-Naphthylbromid in 560 ml Diethylether/Toluol (1.15/1, v/v) hergestellte Grignard-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 20 h unter Rückfluß, filtrierte den Niederschlag ab, befreite das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und nahm den Rückstand in 1 l Petrolether auf. Es wurde erneut filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert; Ausb. 73.7 g (60%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 112°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.69 (s, 3H; SiCH₃), 3.14 (δ_A) und 3.22 (δ_B) (AB-System, J_{AB} = 14.1 Hz, 2H; SiCH₂Cl), 3.57 (s, 3H; OCH₃), 7.4–8.2 (m, 7H; SiC₁₀H₇). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4.3 (SiCH₃), 29.1 (SiCH₂Cl), 51.4 (OCH₃), 125.0, 125.8, 126.5, 127.6, 129.1, 131.2, 131.8, 133.3, 134.7 und 136.9 (SiC₁₀H₇). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ =

3.5. – EI-MS: *m/z* (%) = 250 (3) [*M*⁺], 201 (63) [*M*⁺ – CH₂Cl], 141 (100) [C₁₁H₉⁺].

C₁₃H₁₅ClOSi (250.8) Ber. C 62.26 H 6.03 Si 11.20
Gef. C 62.2 H 6.4 Si 10.9

(Acetoxymethyl)methoxymethyl(1-naphthyl)silan (24): Ein Gemisch aus 10.5 g (41.9 mmol) **23**, 3.50 g (42.7 mmol) Natriumacetat und 60 ml Dimethylformamid wurde 3 h unter Rückfluß gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Petrolether/Diethylether (3/1, v/v) aufgenommen. Dann filtrierte man erneut, befreite das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Kugelrohrverdampfer (130–210°C/0.001 Torr); Ausb. 9.80 g (85%) einer farblosen Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.62 (s, 3H; SiCH₃), 1.99 (s, 3H; CCH₃), 3.53 (s, 3H; OCH₃), 4.16 (δ_A) und 4.20 (δ_B) (AB-System, J_{AB} = 14.8 Hz, 2H; SiCH₂O), 7.4–8.3 (m, 7H; SiC₁₀H₇). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4.1 (SiCH₃), 20.7 (CCH₃), 51.1 (OCH₃), 56.0 (SiCH₂O), 125.0, 125.7, 126.4, 127.8, 128.9, 131.1, 132.1, 133.3, 134.4 und 136.9 (SiC₁₀H₇), 171.6 (CO). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 4.1. – EI-MS: *m/z* (%) = 259 (20) [*M*⁺ – CH₃], 216 (25) [*M*⁺ – CH₃ – OCH₃], 201 (100) [*M*⁺ – CH₂OC(O)CH₃].

C₁₅H₁₈O₃Si (274.4) Ber. C 65.66 H 6.61 Si 10.24
Gef. C 66.2 H 6.9 Si 9.9

(Hydroxymethyl)methyl(1-naphthyl)silan (25): Zu einer Suspension von 6.90 g (182 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 340 ml Diethylether wurde bei 0°C unter Rühren innerhalb von 40 min eine Lösung von 46.9 g (171 mmol) **24** in 140 ml Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 6 h unter Rückfluß, tropfte das erkaltete Reaktionsgemisch unter starkem Rühren und Eiskühlung zu 260 ml 12.5proz. Salzsäure, trennte die etherische Lösung ab, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 80 ml Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Extrakte mit Na₂SO₄, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne; Ausb. 23.1 g (67%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 104–110°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.63 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 3H; SiCH₃), 1.7 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 3.81 (δ_A) und 3.86 (δ_B) [AB-Teil des ABX-Systems Si(H_X)CH_AH_BO, J_{AB} = 14.2 Hz, J_{AX} = 2.9 Hz, J_{BX} = 2.7 Hz, 2H; SiCH₂O], 4.94 (m, 1H; SiH), 7.5–8.2 (m, 7H; SiC₁₀H₇). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –7.0 (SiCH₃), 53.5 (SiCH₂O), 125.2, 125.7, 126.2, 127.6, 128.9, 130.5, 132.3, 133.2, 134.7 und 137.2 (SiC₁₀H₇). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –20.7. – EI-MS: *m/z* (%) = 202 (19) [*M*⁺], 171 (100) [*M*⁺ – CH₂OH].

C₁₂H₁₄OSi (202.3) Ber. C 71.24 H 6.97 Si 13.88
Gef. C 71.0 H 7.1 Si 14.2

Dichlor(chlormethyl)methylsilan (26) stand als Handelsprodukt zur Verfügung.

Benzylchlor(chlormethyl)methylsilan (27): Ein aus 12.2 g (0.50 mol) Magnesium und 63.3 g (0.50 mol) Benzylchlorid in 500 ml Diethylether hergestelltes Grignard-Reagenz wurde bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 4 h zu einer Lösung von 81.8 g (0.50 mol) **26** in 400 ml Petrolether getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 14 h bei Raumtemp. und 8 h unter Rückfluß, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen dreimal mit je 50 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne; Ausb. 78.9 g (72%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 112°C/15 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.57 (s, 3H; SiCH₃), 2.60 (s, 2H; SiCH₂C), 2.96 (s, 2H; SiCH₂Cl), 7.1–7.4 (m, 5H; CC₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ =

–1.9 (SiCH₃), 25.1 (SiCH₂C), 28.7 (SiCH₂Cl), 125.5, 128.69, 128.71 und 135.8 (CC₆H₅). – EI-MS: *m/z* (%) = 218 (25) [*M*⁺], 203 (1) [*M*⁺ – CH₃], 183 (5) [*M*⁺ – Cl], 169 (40) [*M*⁺ – CH₂Cl], 91 (100) [C₇H₇⁺].

C₉H₁₂Cl₂Si (219.2) Ber. C 49.32 H 5.52 Gef. C 48.9 H 5.5

Acetoxy(acetoxymethyl)benzylmethylsilan (28): Zu einer Lösung von 65.8 g (0.30 mol) **27** und 130 ml Triethylamin in 400 ml Toluol wurde bei Raumtemp. unter starkem Rühren innerhalb von 6.5 h eine Lösung von 44.4 g (0.74 mol) Eisessig in 100 ml Toluol getropft. Anschließend rührte man 10 h unter Rückfluß, befreite unter vermindertem Druck vom überschüssigen Triethylamin und vom Lösungsmittel, versetzte den Rückstand mit 250 ml Petrolether, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen zweimal mit je 50 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, befreite vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen; Ausb. 70.9 g (89%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 104°C/0.5 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s, 3H; SiCH₃), 1.956 (s, 3H; CCH₃), 1.961 (s, 3H; CCH₃), 2.42 (s, 2H; SiCH₂C), 3.81 (s, 2H; SiCH₂O), 7.0–7.2 (m, 5H; CC₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4.7 (SiCH₃), 19.9 (CCH₃), 22.1 (CCH₃), 23.2 (SiCH₂C), 54.9 (SiCH₂O), 124.6, 128.15, 128.20 und 136.8 (CC₆H₅), 171.3 (CO), 171.6 (CO). – EI-MS: *m/z* (%) = 251 (1) [*M*⁺ – CH₃], 207 (10) [*M*⁺ – OC(O)CH₃], 193 (32) [*M*⁺ – CH₂OC(O)CH₃], 175 (89) [*M*⁺ – CH₂C₆H₅], 91 (100) [C₇H₇⁺].

C₁₃H₁₈O₄Si (266.4) Ber. C 58.62 H 6.81 Gef. C 58.4 H 6.7

Benzyl(hydroxymethyl)methylsilan (29): Darstellung analog zur Synthese von **25** durch Umsetzung von 21.3 g (80.0 mmol) **28** mit 6.10 g (161 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Diethylether (10 h Rückfluß); Ausb. 11.5 g (86%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 88–90°C/0.3 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 (d, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 3H; SiCH₃), 2.0 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 2.23 (d, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 2H; SiCH₂C), 3.42 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H; SiCH₂O), 3.96 (q, ³J_{HH} = 3.7 Hz, ³J_{HH} = 3.5 Hz, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 1H; SiH), 7.0–7.3 (m, 5H; CC₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –8.3 (SiCH₃), 20.7 (SiCH₂C), 52.4 (SiCH₂O), 124.4, 128.1, 128.4 und 139.2 (CC₆H₅). – EI-MS: *m/z* (%) = 151 (5) [*M*⁺ – CH₃], 135 (100) [*M*⁺ – CH₂OH], 75 (27) [*M*⁺ – CH₂C₆H₅].

C₉H₁₄OSi (166.3) Ber. C 65.00 H 8.49 Gef. C 65.2 H 8.5

Dichlor(chlormethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (30): Darstellung gemäß Lit.^[12].

Chlor(chlormethyl)methyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (31): Ein aus 8.80 g (0.36 mol) Magnesium und 44.2 g (0.36 mol) (Chlormethyl)trimethylsilan in 170 ml Diethylether hergestelltes Grignard-Reagenz wurde bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 58.9 g (0.36 mol) **26** in 300 ml Diethylether getropft. Anschließend ließ man 8 h unter Rückfluß rühren, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen zweimal mit je 20 ml Diethylether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen und destillierte bei Normaldruck das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde in 250 ml Petrolether aufgenommen, der resultierende Niederschlag abfiltriert und das Filtrat durch Destillation bei Normaldruck vom Lösungsmittel befreit. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes im Vakuum über eine Vigreux-Kolonnen lieferte 50.4 g (65%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 100–103°C/50 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.26 (s, 2H; SiCH₂Si), 0.54 (s, 3H; SiCH₃), 2.93 (s, 2H; SiCH₂Cl). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 [Si(CH₃)₃], 1.3 (SiCH₃), 3.9 (SiCH₂Si), 31.6 (SiCH₂Cl). – EI-MS: *m/z* (%) = 214 (73) [*M*⁺], 199 (4) [*M*⁺ – CH₃], 179 (38) [*M*⁺ – Cl], 165 (5) [*M*⁺ – CH₂Cl], 127 (87) [*M*⁺ – CH₂Si(CH₃)₃], 73 (100) [Si(CH₃)₃⁺].

C₆H₁₆Cl₂Si₂ (215.3) Ber. C 33.48 H 7.49 Gef. C 33.0 H 7.4

Chlor(chlormethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]silan (32): Darstellung analog zur Synthese von **31** durch Umsetzung einer aus 3.31 g (136 mmol) Magnesium und 16.7 g (136 mmol) (Chlormethyl)trimethylsilan in 200 ml Tetrahydrofuran hergestellten Grignard-Lösung mit einer Lösung von 32.0 g (136 mmol) **26** in 250 ml Tetrahydrofuran; Ausb. 30.5 g (78%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 68°C/0.4 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 (s, 18H; SiCH₃), 0.23 (δ_A) und 0.28 (δ_B) (AB-System, J_{AB} = 13.1 Hz, 4H; SiCH₂Si), 2.91 (s, 2H; SiCH₂Cl). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 (SiCH₃), 5.1 (SiCH₂Si), 32.4 (SiCH₂Cl). – EI-MS: *m/z* (%) = 271 (15) [*M*⁺ – CH₃], 237 (36) [*M*⁺ – CH₂Cl], 199 (70) [*M*⁺ – CH₂Si(CH₃)₃], 73 (100) [Si(CH₃)₃⁺].

C₉H₂₄Cl₂Si₃ (287.5) Ber. C 37.61 H 8.42 Gef. C 36.9 H 8.4

Acetoxy(acetoxymethyl)methyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (33): Zu einer Lösung von 25.8 g (0.12 mol) **31** in 200 ml Toluol wurde bei Raumtemp. unter starkem Rühren innerhalb von 4 h eine Lösung von 15.9 g (0.26 mol) Eisessig in 25 ml Toluol getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 48 h unter Rückfluß, filtrierte dann den Niederschlag ab, wusch diesen zweimal mit je 40 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen und befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes im Vakuum über eine Vigreux-Kolonnen lieferte 25.8 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 67°C/0.25 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.010 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.012 (s, 2H; SiCH₂Si), 0.29 (s, 3H; SiCH₃), 1.95 (s, 3H; CCH₃), 1.96 (s, 3H; CCH₃), 3.84 (s, 2H; SiCH₂O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –1.9 (SiCH₃), 0.9 [Si(CH₃)₃], 1.5 (SiCH₂Si), 20.5 (CCH₃), 22.6 (CCH₃), 57.0 (SiCH₂O), 171.5 (CO), 171.6 (CO). – EI-MS: *m/z* (%) = 262 (2) [*M*⁺], 247 (2) [*M*⁺ – CH₃], 203 (77) [*M*⁺ – OC(O)CH₃], 189 (22) [*M*⁺ – CH₂OC(O)CH₃].

C₁₀H₂₂O₄Si₂ (262.5) Ber. C 45.76 H 8.45 Gef. C 45.5 H 8.4

Acetoxy(acetoxymethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]silan (34): Darstellung analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung von 15.5 g (53.9 mmol) **32** mit 8.00 g (133 mmol) Eisessig und 25 ml Triethylamin in 100 ml Toluol (76 h Rückfluß); Ausb. 14.3 g (79%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 105°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.01 (s, 18H; SiCH₃), 0.08 (s, 4H; SiCH₂Si), 1.99 (s, 3H; CCH₃), 2.00 (s, 3H; CCH₃), 3.82 (s, 2H; SiCH₂O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 (SiCH₃), 2.7 (SiCH₂Si), 20.7 (CCH₃), 22.8 (CCH₃), 56.8 (SiCH₂O), 171.2 (CO), 171.4 (CO). – EI-MS: *m/z* (%) = 319 (3) [*M*⁺ – CH₃], 275 (61) [*M*⁺ – OC(O)CH₃], 261 (15) [*M*⁺ – CH₂OC(O)CH₃], 247 (3) [*M*⁺ – CH₂Si(CH₃)₃], 73 (100) [Si(CH₃)₃⁺].

C₁₃H₃₀O₄Si₃ (334.6) Ber. C 46.66 H 9.04 Gef. C 46.3 H 9.1

(Hydroxymethyl)methyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (35): Darstellung analog zur Synthese von **25** durch Umsetzung von 28.9 g (0.11 mol) **33** mit 8.70 g (0.23 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Diethylether (10 h Rückfluß); Ausb. 14.6 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 45–50°C/0.02 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.27 (δ_A) und –0.18 (δ_B) [AB-Teil des ABX-Systems Si-(H_X)CH_AH_BSi, J_{AB} = 13.8 Hz, J_{AX} = 3.3 Hz, J_{BX} = 1.6 Hz, 2H; SiCH₂Si], 0.01 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.12 (d, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 3H; SiCH₃), 2.1 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 3.40 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 2H; SiCH₂O), 4.00–4.04 (m, 1H; SiH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –5.4 (SiCH₃), –2.3 (SiCH₂Si), 0.7 [Si(CH₃)₃], 54.7 (SiCH₂O). – EI-MS: *m/z* (%) = 147 (4) [*M*⁺ – CH₃], 131 (100) [*M*⁺ – CH₂OH], 75 (27) [*M*⁺ – CH₂Si(CH₃)₃].

C₆H₁₈OSi₂ (162.4) Ber. C 44.38 H 11.17 Gef. C 43.8 H 11.1

(Hydroxymethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]silan (36): Darstellung analog zur Synthese von **25** durch Umsetzung von 16.5 g (49.3 mmol) **34** mit 3.85 (101 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml

Diethylether (10 h Rückfluß); Ausb. 9.40 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 69–72°C/0.1 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.23$ (δ_A) und -0.14 (δ_B) [AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si}(\text{H}_X)\text{-CH}_A\text{H}_B\text{Si}$, $J_{AB} = 13.9$ Hz, $J_{AX} = 3.6$ Hz, $J_{BX} = 4.1$ Hz, 4H; SiCH_2Si], 0.04 (s, 18H; SiCH_3), 1.4 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 3.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H; SiCH_2O), 3.98 (m, 1H; SiH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.2$ (SiCH_2Si), 0.8 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 55.2 (SiCH_2O). — EI-MS: m/z (%) = 234 (1) [M^+], 203 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 147 (5) [$M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\text{C}_9\text{H}_{26}\text{OSi}_3$ (234.6) Ber. C 46.09 H 11.17 Gef. C 46.2 H 11.0

(Hydroxymethyl)diphenylsilan (37) und (Hydroxymethyl)dime-thylsilan (38) wurden gemäß Lit.^[3] dargestellt.

Deuterio(hydroxymethyl)dimethylsilan ([D]-38): Darstellung in Analogie zur Synthese von 38 durch Umsetzung von Acetoxymethyl(dimethylsilan)^[3] mit $[\text{D}_4]$ -Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und nachfolgende wäßrige Aufarbeitung. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.12$ (1:1:1-t, $^3J_{\text{HD}} = 0.5$ Hz, 6H; SiCH_3), 1.6 (br. s, 1H; OH), 3.46 („s“, 2H; SiCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.5$ (SiCH_3), 54.2 (SiCH_2O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -16.3$ (1:1:1-t, $^1J_{\text{SiD}} = 28.3$ Hz). — EI-MS: m/z (%) = 91 (6) [M^+], 60 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$].

$\text{C}_3\text{H}_9\text{DOSi}$ (91.2) Ber. C 39.51 H(D) 12.15
Gef. C 39.9 H(D) 11.9

Dichlorbis(trimethylsilyl)methylsilan (39): Darstellung gemäß Lit.^[4].

(1-Methoxyvinyl)bis(trimethylsilyl)methylsilan (41): Zu einer Lösung von 16.5 ml (0.22 mol) Methylvinylether ($d = 0.7725$ g cm^{-3} , 0°C) in 100 ml Tetrahydrofuran wurden bei -78°C unter Rühren innerhalb von 1 h 115 ml einer 1.6 m *t*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan (= 0.18 mol *t*-BuLi) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmt und dann unter Rühren innerhalb von 3 h zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 41.0 g (0.15 mol) 39 in 140 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend ließ man unter Erwärmen auf Raumtemp. 14 h rühren, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen zweimal mit je 50 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösung und befreite unter vermindertem Druck von den leichtflüchtigen Bestandteilen. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes im Vakuum über eine Vigreux-Kolonnen lieferte 32.8 g eines Gemisches (Sdp. 130–132°C/40 Torr), das laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus 79 mmol 40, 22 mmol Bis[1-methoxyvinyl]bis(trimethylsilyl)methylsilan und 7.5 mmol *t*-Butyl(1-methoxyvinyl)bis(trimethyl)methylsilan bestand. Eine Lösung dieses Gemisches in 50 ml Diethylether wurde dann bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 8.00 g (0.21 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml Diethylether getropft. Man rührte 24 h bei Raumtemp., destillierte das Lösungsmittel bei Normaldruck weitgehend ab, versetzte mit 50 ml Petrolether, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit 50 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, befreite unter Normaldruck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen; Ausb. 15.5 g (40%, bezogen auf eingesetztes 39) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 135°C/120 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.07$ (δ_A) und -0.18 (δ_B) (AB-Teil eines ABX-Systems, $J_{AB} = 13.8$ Hz, $J_{AX} = 4.5$ Hz, $J_{BX} = 3.4$ Hz, 4H; SiCH_2Si), 0.02 (s, 18H; SiCH_3), 3.50 (s, 3H; OCH_3), 4.08 (m, 1H; SiH), 4.42 und 4.61 (beide d, $^2J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H; $\text{SiC}(\text{OR})=\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.2$ (SiCH_2Si), 0.7 (SiCH_3), 54.1 (OCH_3), 95.0 [$\text{SiC}(\text{OR})=\text{CH}_2$], 169.4 [$\text{SiC}(\text{OR})=\text{CH}_2$]. — EI-MS: m/z (%) = 260 (1) [M^+], 259 (1) [$M^+ - \text{H}$], 245 (100) [$M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 203 (50) [$M^+ - \text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{OSi}_3$ (260.6) Ber. C 50.70 H 10.83 Gef. C 50.3 H 11.0

Acetylbis(trimethylsilyl)methylsilan (42): Zu 35 ml Aceton/1 M Salzsäure (4/1, v/v) wurden bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 15 min 13.0 g (49.9 mmol) 41 getropft. Man rührte 1.5 h bei Raumtemp., versetzte mit 25 ml Diethylether und 25 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Lösung mit 20 ml Diethylether, wusch die vereinigten etherischen Extrakte mit Wasser neutral, trocknete mit Na_2SO_4 und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen; Ausb. 9.35 g (76%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 120–123°C/80 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.20$ – -0.04 (m, 4H; SiCH_2Si), 0.02 (s, 18H; SiCH_3), 2.30 (s, 3H; CCH_3), 4.15 (m, 1H; SiH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.6$ (SiCH_2Si), 0.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 36.6 (CCH_3), 224.3 (CO). — EI-MS: m/z (%) = 246 (1) [M^+], 245 (1) [$M^+ - \text{H}$], 203 (92) [$M^+ - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$], 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$].

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{OSi}_3$ (246.6) Ber. C 48.71 H 10.63 Gef. C 48.3 H 10.4

(1-Hydroxyethyl)bis(trimethylsilyl)methylsilan (43): Darstellung analog zur Synthese von 25 durch Umsetzung von 7.15 g (29.0 mmol) 42 mit 2.20 g (58.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 75 ml Diethylether; Ausb. 5.90 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 100°C/1 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.4$ – -0.1 (m, 4H; SiCH_2Si), 0.041 (s, 9H; SiCH_3), 0.044 (s, 9H; SiCH_3), 1.1 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 1.28 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H; $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$], 3.57 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 3.86 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H; SiH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.5$ (SiCH_2Si), -2.4 (SiCH_2Si), 0.9 (SiCH_3), 20.2 [$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$], 60.7 [$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$]. — EI-MS: m/z (%) = 248 (1) [M^+], 203 (94) [$M^+ - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$], 73 (100) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$].

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{OSi}_3$ (248.6) Ber. C 48.32 H 11.35 Gef. C 48.4 H 11.5

b) $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zur Kinetik: Zur Bestimmung der kinetischen Parameter (Halbwertszeit $\tau_{1/2}$, Geschwindigkeitskonstante k_9^{NMR}) der thermisch induzierten Umwandlung der Silane 1a–20a wurden jeweils zehn 0.6–1.0 M Lösungen dieser Verbindungen in C_6D_6 bei -190°C unter Feuchtigkeitsausschluß in NMR-Röhrchen eingeschmolzen und sodann in einem thermostatisierbaren Ölbad (Gerät D3-19 der Fa. Haake) auf eine definierte Temperatur (siehe Tab. 1) erhitzt. Die Proben wurden dem Thermostaten nach unterschiedlichen Heizzeiten entnommen, sofort in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und dann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Aus dem Integralverhältnis Edukt/Produkt wurde der jeweilige Umsatz α ermittelt. Die Heizzeiten wurden dabei so gewählt, daß der Umsatz im Bereich von 20–80% lag. Aus dem Umsatz α und der Reaktionszeit t wurde gemäß Gl. (1) für jede Probe die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ ermittelt [Gl. (1): $\tau_{1/2} = t(\lg 2)[2 - \lg(100 - \alpha)]^{-1}$]. Aus diesen Einzelwerten wurde dann der Mittelwert für $\tau_{1/2}$ bestimmt, wobei sich die Einzelwerte um maximal 8% voneinander unterschieden. Aus den so bestimmten Mittelwerten von $\tau_{1/2}$ wurden gemäß Gl. (2) die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_9^{NMR} berechnet [Gl. (2): $k_9^{\text{NMR}} = (\ln 2)\tau_{1/2}^{-1}$]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

c) DSC-Untersuchungen zur Kinetik. — Durchführung der DSC-Messungen: Für die Messungen wurden ein Kalorimeter des Typs Heraeus TA 500 (Wärmefluß-Differenzkalorimeter), Heraeus (Deutschland), sowie ein MCB-Mikrokalorimeter (zu einem Leistungskompensationskalorimeter umgebautes, modifiziertes CAL-VET-Typ-Kalorimeter^[22]), Thermanalyse (Frankreich), verwendet (Details: Lit.^[14,11]). Beide Kalorimeter wurden einer sorgfältigen Wärme- und Temperaturkalibrierung unter Verwendung mehrerer Kalibriermaterialien unterworfen, deren Schmelzenthalpien und -temperaturen genau bekannt sind (vgl. hierzu Lit.^[23]).

Die Silane 1a–16a (pur und/oder als ca. 0.1 M Lösungen; vgl. hierzu Tab. 2 und 3) wurden in hermetisch verschlossenen Alumi-

niumkapseln (Heraeus TA 500; Silan-Einwaagen zwischen 5 und 10 mg) bei Heizraten von 1 bis 10 K min⁻¹ oder in bis 90 bar druckfesten, abgeschmolzenen Glasampullen (MCB; Silan-Einwaagen zwischen 30 bis 50 mg, z.T. in Lösung) bei Heizraten von 0.3 und 0.5 K min⁻¹ vermessen. Das Befüllen der Aluminiumkapseln („Glovebox“) und Glasampullen (Vakuum) erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluß. Das durchgeführte Temperaturintervall lag zwischen 20 und 270 °C. Der jeweilige Vergleichsprobenbehälter war leer. Aufgezeichnet wurde der Wärmestrom dq/dt als Funktion der Zeit und der Temperatur. Zusätzlich zur Meßkurve wurde jeweils die Grundlinie unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne Edukt (d.h. meistens mit der zu Ende reagierten Probe) aufgenommen.

Auswertung der DSC-Messungen: Die Auswertung der DSC-Kurven erfolgte nach dem in Lit.^[14,11] beschriebenen Algorithmus. Die Geschwindigkeitskonstante k_i wurde nach der Methode von Borchardt und Daniels^[9] – unter Annahme einer Reaktionsordnung von $n = 1$ – ermittelt.

Umsatz α_i und Umsatzgeschwindigkeit $d\alpha_i/dt$ zu einer bestimmten Zeit t_i berechnen sich aus der jeweils freigesetzten Teilreaktionsenthalpie Δh_i und dem dabei freigesetzten Reaktionswärmestrom dH_i/dt [Gl. (3, 4)]:

$$k_i = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_i}\right) = \frac{\frac{d\alpha_i}{dt}}{(1 - \alpha_i)} = \frac{\frac{dH_i}{dt}}{\Delta_r H \left(1 - \frac{\Delta h_i}{\Delta_r H}\right)} \quad \text{Gl. (3)}$$

mit

$$\Delta h_i = \sum_{j=\text{Istart}}^i \left(\frac{dH_j}{dt}\right) \Delta t \quad \text{Gl. (4)}$$

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen $\ln(k_i)$ und $1/T_i$ (Arrhenius-Darstellung)^[24] lassen sich mit Hilfe der Linearen Regression $\lg(A)$ und E_A bestimmen. Durch Multiple Lineare Regression^[25] können n , $\lg(A)$ und E_A zugleich erhalten werden [Gl. (5)]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + n \ln(1 - \alpha) \quad \text{Gl. (5)}$$

Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger können unter Verwendung der Eyring-Funktion^[26] aus Frequenzfaktor A und Aktivierungsenergie E_A berechnet werden [Gl. (6, 7)]:

$$\Delta H^\ddagger \approx E_A - RT \quad \text{Gl. (6)}$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left[\ln(A) - \ln(T) - \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - 1 \right] \quad \text{Gl. (7)}$$

(k_B : Boltzmann-Konstante, h : Planck-Konstante)

Die Gibbsche Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger und die Geschwindigkeitskonstante k_T erhält man aus $\lg(A)$ und E_A [Gl. (8, 9)]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{Gl. (8)}$$

$$k_T = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gl. (9)}$$

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1–3 zusammengestellt, wobei die Meßwerte in der Form $\bar{x} = \bar{x} \pm \sigma_x$ ange-

geben sind. Die Berechnung des Mittelwerts \bar{x} und des mittleren Fehler des Mittelwerts σ_x aus n voneinander unabhängigen Einzelmessungen x_i erfolgte nach [Gl. (10, 11)]:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gl. (10)}$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Gl. (11)}$$

d) Theoretische Untersuchungen

Zur Berechnung der Moleküleigenschaften von **21a** und **21b** wurden das semiempirische MNDO-Verfahren^[12] und das ab-initio-Paket GAUSSIAN 82^[13] benutzt, wobei die ab-initio-Rechnungen auf dem Hartree-Fock-Niveau vorgenommen wurden. Die Rechnungen wurden auf Anlagen des Typs Amdahl 470/Vb (MNDO) und des Typs Cray X-MP/24 (GAUSSIAN 82) durchgeführt.

Ausgehend von einer Startgeometrie mit Standardbindungsabständen^[14] und Bindungswinkeln, die der jeweiligen Hybridisierung der Atome entsprechen, wurden die Geometrien von **21a** und **21b** mit Hilfe des MNDO-Verfahrens optimiert. Die so erhaltenen Geometrien wurden mit Hilfe einer ab-initio-Rechnung mit minimalem Basissatz (STO-3G) reoptimiert. Die Berechnung der Energien erfolgte mit einem „double-zeta“-Basissatz unter Mitnahme von Polarisationsfunktionen an den Nichtwasserstoff-Atomen (6-31G*-Basissatz), wobei das Kerngerüst festgehalten wurde.

Die Geometrie des Übergangszustands wurde bei Kenntnis der Geometrie von Anfangs- (**21a**) und Endzustand (**21b**) auf MNDO-Niveau mit Hilfe eines Algorithmus nach Dewar^[27] berechnet. Die so erhaltene Aktivierungsenthalpie lag im Vergleich zu den experimentell bestimmten Größen für die Umlagerungen von **1a**–**16a** um den Faktor vier zu hoch. Um den ungewöhnlichen Bindungslängen des Übergangszustands gerecht zu werden, wurde bei der Reoptimierung der Geometrie mit Hilfe des ab-initio-Verfahrens ein Basissatz benutzt, bei dessen Valenzorbitalen langreichweitige und kurzreichweitige Anteile unabhängig voneinander variiert werden konnten (3-21G-Basissatz). Der Zustand geringster Energie mit einem negativen Eigenwert der Hessschen Matrix^[28] wurde als Übergangszustand definiert; dieser zerfiel im Verlaufe weiterer Optimierung stets in den Endzustand (**21b**). Für die so berechnete Geometrie des Übergangszustands (vgl. Schema 16) wurde die Bindungsenergie mit einem 6-31G*-Basissatz berechnet.

CAS-Registry-Nummern

1a: 84802-95-9 / **1b**: 2754-27-0 / **2a**: 88811-67-0 / **2b**: 17887-60-4 / **3a**: 88811-68-1 / **3b**: 17909-07-8 / **4a**: 137847-26-8 / **4b**: 18407-49-3 / **5a**: 122887-66-5 / **5b**: 71958-71-9 / **6a**: 122887-65-4 / **6b**: 5089-53-2 / **7a**: 122908-71-8 / **7b**: 122887-74-5 / **8a**: 137847-27-9 / **8b**: 137847-48-4 / **9a**: 137847-28-0 / **9b**: 81851-79-8 / **10a**: 137847-29-1 / **10b**: 137847-49-5 / **11a**: 99542-57-1 / **[D]-11a**: 122887-71-2 / **11b**: 27607-77-8 / **[D]-11b**: 122887-72-3 / **12a**: 99542-58-2 / **12b**: 99542-59-3 / **13a**: 122887-63-2 / **13b**: 91158-37-1 / **14a**: 137847-30-4 / **14b**: 18789-78-1 / **15a**: 122887-67-6 / **15b**: 122887-75-6 / **16a**: 137847-31-5 / **16b**: 137847-50-8 / **17a**: 122887-70-7 / **17c**: 1833-31-4 / **18a**: 122887-68-7 / **18c**: 13683-11-9 / **19a**: 122887-69-8 / **19c**: 110881-29-3 / **20a**: 122908-72-9 / **20c**: 25261-14-7 / **21a**: 137847-32-6 / **21b**: 137847-51-9 / **22**: 2212-11-5 / **23**: 137847-33-7 / **24**: 137847-34-8 / **25**: 137847-35-9 / **26**: 1558-33-4 / **27**: 66817-66-1 / **28**: 137847-36-0 / **29**: 137847-37-1 / **30**: 123278-41-1 / **31**: 137847-38-2 / **32**: 137847-39-3 / **33**: 137847-40-6 / **34**: 137847-41-7 / **35**: 137847-42-8 / **36**: 137847-43-9 / **37**: 8444-50-6 / **38**: 18230-72-3 / **[D]-38**: 137847-52-0 / **39**: 18420-19-4 / **40**: 137847-44-0 / **41**: 137847-45-1 / **42**: 137847-46-2 / **43**: 137847-47-3

- [1] [1a] R. Tacke, H. Lange, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3685–3691. — [1b] R. Tacke, M. Link, A. Bentlage-Felten, H. Zilch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 942–947. — [1c] R. Tacke, M. Link, H. Zilch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4637–4640. — [1d] S. Sarge, H. K. Cammenga, B. Becker, R. Rohr-Aehle, R. Tacke, *J. Thermal Analysis* **1988**, *33*, 1185–1192. — [1e] R. Tacke, R. Rohr-Aehle, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 139–146.
- [2] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmman, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496.
- [3] R. Tacke, H. Lange, A. Bentlage, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3673–3677.
- [4] L. H. Sommer, R. M. Murch, F. A. Mitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1619–1621.
- [5] [5a] E. W. Abel, I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1105–1108. — [5b] M. D. Mizhiritskii, E. P. Lebedev, A. N. Fufaeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 2089–2092; *J. Gen. Chem.* **1982**, *52*, 1859–1862.
- [6] H. Gilman, K. Shiina, D. Aoki, B. J. Gaj, D. Wittenberg, T. Brennan, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 323–328.
- [7] M. Kumada, J.-I. Nakajima, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 292–295.
- [8] Mit dieser Methode kann der Umsatz α einer Reaktion über die ihm proportionale Teilreaktionsenthalpie Δh als Funktion der Temperatur T und zugleich der Zeit t (zeitlineares Temperaturprogramm) verfolgt werden. Aus der erhaltenen Meßkurve lassen sich im Idealfall alle gesuchten Größen (Reaktionsordnung, Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie, Reaktionsenthalpie) bestimmen.
- [9] H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 41–46.
- [10] Da DSC-Messungen, bei denen vor Versuchsbeginn bereits ein Teil des Edukts reagiert hat, zwar noch verlässliche kinetische Parameter liefern, aber für die Berechnung der Reaktionsenthalpie unbrauchbar sind, findet man in Tab. 2 und 3 für j und i teilweise unterschiedliche Werte.
- [11] S. Sarge, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1988**.
- [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4907.
- [13] W. J. Hehre, C. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [14] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [15] Übersichtsarbeit: [15a] A. G. Brook, A. R. Bassindale, in *Rearrangements in Ground and Excited States* (Hrsg.: P. de Mayo), Academic Press, New York, **1980**, S. 149–227. — *Originalarbeiten*: [15b] M. Kumada, M. Ishikawa, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 226–232. — [15c] A. G. Brook, P. F. Jones, *Chem. Commun.* **1969**, 1324–1325. — [15d] W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. Middleton, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 252–256. — [15e] A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F. Jones, J. M. Lennon, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 332–337. — [15f] L. S. Zakharov, T. D. Drozdova, V. A. Svoren, L. L. Morozov, M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 644–647; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1977**, 580–583. — [15g] M. T. Reetz, N. Greif, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 765–766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 712–713. — [15h] J. D. Buynak, J. B. Strickland, T. Hurd, A. Phan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 89–90.
- [16] Neben den von uns bereits veröffentlichten Beispielen für diesen Reaktionstyp (vgl. hierzu Lit. [1]) sei auch auf Untersuchungen zu der radikalisch initiierten Umlagerung **1a** \rightarrow **1b** in Lösung (vgl. hierzu Lit. [20]) und auf Studien zu der thermisch induzierten Umlagerung von (Chlormethyl)diorganylhydridosilanen in der Gasphase (vgl. hierzu Lit. [21]) hingewiesen. Die in Lit. [20, 21] beschriebenen Umlagerungen sind jedoch mechanistisch nicht mit dem von uns untersuchten Reaktionstyp vergleichbar.
- [17] Die hier angewandte nichtisotherme Reaktionsanalyse (DSC) bietet gegenüber der isothermen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch NMR-Messungen Vorteile, da im Prinzip alle kinetischen und energetischen Parameter einer Reaktion mit einer einzigen Messung bestimmt werden können (von Messung zu Messung schwankende äußere Versuchsbedingungen haben keinen störenden Einfluß auf die Ergebnisse; geringer Substanzbedarf; Zeitersparnis).
- [18] Jeweils 300 μ l einer 5proz. Lösung von **9a** in Toluol wurden 69 h auf 80 °C erhitzt. Bei einem Druck von 1 bar war kein Umlagerungsprodukt nachweisbar; bei einem Druck von 8.2 kbar wurde ein 40proz. Umsatz zu **9b** nachgewiesen (¹H-NMR).
- [19] Den ²⁹Si-NMR-Spektren der Edukte in Lösung (vgl. hierzu den exp. Teil) konnten keine Anhaltspunkte für eine Pentakoordination des Siliciums im Grundzustand entnommen werden. Gleiches gilt für **9a** im Kristall (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse; H. Goesmann, R. Tacke, F. Wiesenberger, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [20] J. Wilt, S. M. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1395–1396.
- [21] [21a] J. G. Martin, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *Organometallics* **1986**, *5*, 1228–1230. — [21b] I. M. T. Davidson, S. Ijadi-Maghsoodi, *Organometallics* **1986**, *5*, 2086–2090. — [21c] M. P. Clarke, R. Damraur, I. M. T. Davidson, R. Simon, *Organometallics* **1989**, *8*, 2031–2033.
- [22] J. Reichelt, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1986**.
- [23] S. Sarge, H. K. Cammenga, *Thermochim. Acta* **1985**, *94*, 17–31.
- [24] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1889**, *4*, 225–248.
- [25] H. Wyden, G. Widman, in *Experientia Suppl. Vol. 37* (Hrsg.: E. Marti, H. R. Oswald, H. G. Wiedemann), Birkhäuser Verlag, Basel, **1979**, S. 284–290.
- [26] H. Eyring, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 41–48.
- [27] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1984**, *80*, 227–233.
- [28] J. D. Head, B. Weiner, M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 177–186.

[344/91]