

CHEMOSELEKTIVE MONO- UND DISILYLETHERBILDUNG AUS TERTIÄREN UND SEKUNDÄREN SILANEN

LEOPOLD HORNER* und JOHANN MATHIAS *

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. August 1984)

Summary

Tertiary and secondary silanes are O-selective. With alcohols the corresponding silyl ethers are formed. Cesium fluoride/imidazole (CsF/Im) is a better activating system than CsF alone. Primary OH groups are silylated remarkably faster under CsF/Im activation than secondary OH groups. Tertiary alcohols do not react.

Primary OH groups are selectively protected also in the presence of secondary OH groups by silanes with bulky ligands such as triisopropylsilane ((i-Pr)₃SiH (4)). Ketones are neither reduced to silyl ethers nor transformed to silylenol ethers under the conditions employed. Secondary silanes form monosilyl ethers by amine activation; with CsF the formation of disilyl ethers predominates. A specific synthetic route to compounds with >Si(F)OR and $\text{>Si(OR}^1\text{)OR}^2$ structures is reported.

Zusammenfassung

Tertiäre und sekundäre Silane sind O-selektiv. Mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Silylether. Cäsiumfluorid/Imidazol (CsF/Im) aktiviert besser als CsF allein. Primäre OH-Gruppen werden CsF/Im-aktiviert wesentlich schneller silyliert als sekundäre OH-Gruppen. Tertiäre Alkohole reagieren nicht. Mit sterisch anspruchsvollen Silanen, z.B. Triisopropylsilan ((i-Pr)₃SiH (4)) werden primäre OH-Gruppen in Gegenwart von sekundären OH-Gruppen selektiv geschützt. Ketone werden unter den angewandten Reaktionsbedingungen weder in Silylether (Reduktion) noch in Silylenolether umgewandelt. Sekundäre Silane liefern aminaktiviert Monosilylether; mit CsF entstehen überwiegend die Disilylether. Der gezielte Aufbau von Verbindungen vom Typ >Si(F)OR und $\text{>Si(OR}^1\text{)OR}^2$ wird beschrieben.

* Auszug aus der Dissertation, Universität Mainz, 1983.

Einleitung

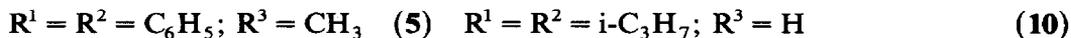
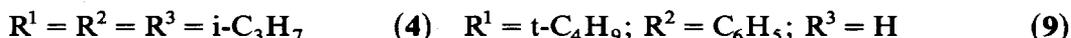
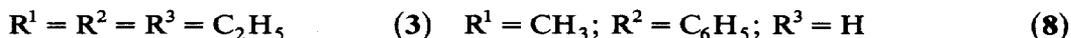
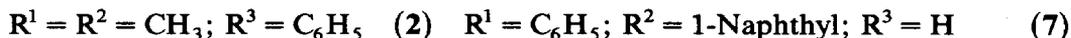
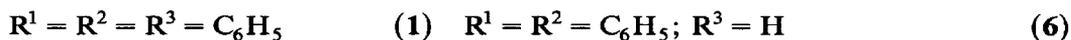
Die moderne präparative Chemie ist gekennzeichnet durch die Suche nach immer leistungsfähigeren chemo-, regio- und stereoselektiven Reaktionen. Eine wichtige Rolle für Vielschritt-Synthesen spielen Schutzgruppen, die chemoselektiv eingeführt und abgespalten werden können [1–6]. Das moderne Schutzgruppenarsenal zeichnet sich durch eine grosse chemische Variabilität aus, die u.a. auch das Silizium als verknüpfendes Atom einschliesst. So sind Siliziumderivate in Gestalt ihrer Chloride und Aminoverbindungen (Silazane) leistungsfähige Schutzgruppen für Hydroxylfunktionen.

Noch relativ wenig sind in diesem Zusammenhang tertiäre und sekundäre Silane der Struktur R_3SiH bzw. R_2SiH_2 untersucht worden. Hierbei reagiert die SiH -Bindung mit Hydroxylgruppen nach Gl. 1 unter Entbindung von Wasserstoff.



In die vorliegenden Untersuchungen wurden folgende Silane einbezogen:

$R^1R^2R^3SiH$



Die $Si-H$ -Bindung zeichnet sich elektronisch durch ihre "Weichheit" und stereochemisch durch die geringe Raumbeanspruchung des Wasserstoffs aus. Der erfolgreiche Einsatz von Silanen als Silylierungsmittel für Hydroxylfunktionen im Sinne der Gl. 1 erfordert aber ein leistungsfähiges Aktivierungssystem, das wir schliesslich in der Kombination von festem Cäsiumfluorid und Imidazol gefunden haben. Festes Cäsiumfluorid wurde bereits von Corriu et al. als Kondensationsmittel, z.B. für Michael-additionen, empfohlen [7]. Offenbar handelt es sich um eine Grenzflächenreaktion, wobei grenzflächengebundene Fluoridionen mit dem Zentralatom der Si -Organyle in Wechselwirkung treten und damit über einen Silylenolether die Kondensationsreaktion in Gang bringen. Die CsF -Katalyse der Silyletherbildung befriedigt jedoch präparativ nicht, wie die folgenden Halbwertszeiten für die CsF -aktivierte Silylierung von Methanol in THF bei Raumtemperatur zeigen: **1** (14.5 min); **2** (92 min); **3** (79 h!); **4** (62 min, in DMF, 87% Umsatz).

Tertiäre Silane, z.B. R_3SiH ($R = Et, Ph$) reagieren nicht mit primären Aminen, z.B. Butylamin, in THF unter CsF -Katalyse. Silane diesen Typs sind demnach unter den oben angegebenen Bedingungen O -selektiv.

Si-H-Aktivierung durch Cäsiumfluorid/Imidazol (CsF/Im)

Wir haben gefunden, dass der kombinierte Einsatz von CsF und Imidazol zu einer erheblichen Steigerung der Geschwindigkeit der Silyletherbildung aus Alkoholen und tertiären Silanen führt. Dies sei am Beispiel der Halbwertszeiten der

Silylierung von Methanol in Gegenwart von 25 mol% CsF/100 mol% Imidazol in THF bei Raumtemperatur belegt. **1** (0.5 min); **2** (8 min); **3** (93 min) **4** (10 min, 25 mol% CsF/33 mol% Imidazol in DMF).

Bei einem Beschleunigungsfaktor von ca. 10 erhält man zusätzlich einen vollständigen Umsatz auch bei reaktionsträgeren Silanen wie dem (i-Pr)₃SiH (**4**).

Sowohl in THF als auch in DMF handelt es sich bezogen auf das Cäsiumfluorid um eine heterogene Reaktion. Die Umsetzungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Oberflächenvergrößerung des CsF an, die durch Mahlen oder Ultraschall erreicht werden kann. Die Ausbeute an Silylethern ist bereits bei einem Zusatz von 25 bis 50 mol% Imidazol optimal (Tab. 1). Dies zeigt, dass auch Imidazol, allerdings nur in Kooperation mit Cäsiumfluorid, wirkt. Eine analoge aktivierende Wirkung fehlt sowohl dem Di-n-butylamin als auch dem *N*-Methyl-imidazol.

Der Befund, dass die Umsetzung nach Gl. 1 in DMF schneller verläuft als in THF und Acetonitril, lehrt, dass auch das Lösungsmittel am Reaktionsablauf beteiligt ist. Für diese Vorstellung sprechen die lösungsmittelabhängigen IR-Verschiebungen der Si-H-Frequenz, die von Marciniak und Gulińska [8] am Beispiel (RO)₃SiH (R = Me, i-Prop) beobachtet und zu deuten versucht wurden.

Auch bei den von uns untersuchten tertiären Silanen **4** und **5** wurden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterschiedliche Verschiebungen der Si-H-Frequenz gefunden (Tab. 2).

Die beim (i-Prop)₃SiH (**4**) gefundene starke Frequenzverschiebung findet auch eine präparative Entsprechung. **4** reagiert in Gegenwart von CsF/Im weder in THF noch Acetonitril bei Raumtemperatur mit Alkoholen. Diese liefern aber mit **4** in DMF als Lösungsmittel glatt die erwarteten Silylether. Für diesen Lösungsmittelfekt wird die Bildung eines pentacovalenten Siliziumintermediats verantwortlich

TABELLE 1

SILYLIERUNG VON METHANOL MIT MePh₂SiH (**5**) UNTER CsF-AKTIVIERUNG IN GEGENWART WECHSELNDER MENGEN IMIDAZOL IN THF BEI RAUMTEMPERATUR

Mol% Imidazol	100	50	25
% Ausb. MePh ₂ SiOMe (33)	51	80	81
t _{1/2} (min)	21	11	22.5

TABELLE 2

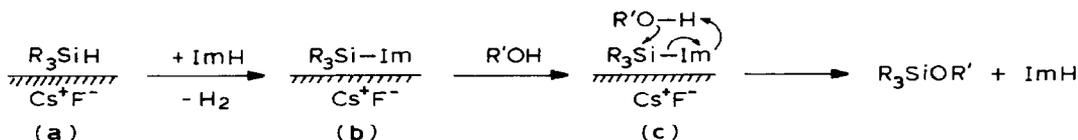
VERSCHIEBUNG DER Si-H-SCHWINGUNGSFREQUENZ IM IR-SPEKTRUM VON TERTIÄREN SILANEN IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN IM VERGLEICH ZUM UNVERDÜNNTEN SILAN^a

Silan	Lösungsmittel	Δν(SiH) (cm ⁻¹)
MePh ₂ SiH (5)	Acetonitril	4
MePh ₂ SiH (5)	DMF	-1
MePh ₂ SiH (5)	Aceton	0
i-Pr ₃ SiH (4)	DMF	15

^a Messbedingungen: 10 Vol%ige Lösung; 0.025 mm Flüssigküvette mit NaCl-Fenstern; geeicht mit Polystyrolfolie (Banden bei 2851, 1946 cm⁻¹); ν(SiH) MePh₂SiH (**5**): 2161 cm⁻¹, i-Pr₃SiH (**4**): 2132 cm⁻¹.

gemacht, eine Vorstellung, die von Corriu [9,10] für optisch aktive Chlorsilane entwickelt wurde.

Aus heutiger Sicht und unter Einbeziehung der Vorstellung von Corriu et al. bietet sich für die CsF/Im-Aktivierung der Silyletherbildung mit Silanen folgender Mechanismus an (ImH ~ Imidazol):



Die in der Reaktionsstufe (b) angenommenen Silylimidazole R_3SiIm konnten bisher noch nicht isoliert werden. Sie sind offenbar in Gegenwart von festem CsF so labil, dass sie sich bei Abwesenheit eines Alkohols in noch unbekannter Weise zersetzen. Die oben formulierte Grenzflächenreaktion wird durch folgendes Versuchsergebnis gestützt: Lässt man 1 mol Methyl-diphenylsilan (5) und 1 mol Imidazol auf 0.18 mol Cäsiumfluorid einwirken, dann werden 0.7 mol Wasserstoff entwickelt. Setzt man anschliessend n-Butanol zu, so entsteht ohne zusätzliche Entwicklung von Wasserstoff Butoxy-methyl-diphenylsilan (21). Dieses Ergebnis spricht dafür, dass sich in den aktivierten Stufen (a), (b) und (c) zumindest pentakoordinierte Zwischenprodukte bilden.

Zur Strukturelektivität der CsF/Im-katalysierten Silyletherbildung

Die Eignung einer Verbindung als Schutzgruppenreagenz setzt voraus, dass die Abhängigkeit von der Struktur der jeweils zu blockierenden funktionellen Gruppen bekannt ist. Deshalb wurde die Fähigkeit zur Silyletherbildung nach Gl. 1 in Abhängigkeit von der Struktur des Silans und des Alkohols untersucht. Diese Information vermittelt Tab. 3.

TABELLE 3

SILYLIERUNG VON ALKOHOLEN UNTER CsF/Im-AKTIVIERUNG IN DMF BEI RAUM-TEMPERATUR

Silan	Alkohol	Silylether $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiOR}^4$	Ausbeute ^c % d.Th.
1	c-C ₆ H ₁₁ OH	11	58 ^a
1	HO(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	12	80 ^a
2	c-C ₆ H ₁₁ OH	13	70 ^a
2	c-C ₆ H ₁₁ CH ₂ OH	14	79 ^b
2	HO(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	15	80 ^b
2	C ₆ H ₅ OH	16	75
2	i-C ₃ H ₇ OH	17	80 ^a
4	c-C ₆ H ₁₁ OH	18	71
4	c-C ₆ H ₁₁ CH ₂ OH	19	74
4	n-C ₄ H ₉ OH	20	71
4	t-C ₄ H ₉ OH	-	keine Reaktion
5	n-C ₄ H ₉ OH	21	83 ^a
5	c-C ₆ H ₁₁ OH	22	77 ^a
5	HO(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	23	75 ^a

^a Wasserkühlung. ^b In THF. ^c Isolierte Ausbeute.

Tabelle 3 zeigt, dass die Silane 1, 2, 4 und 5 unter Mitwirkung des CsF/Im-Systems mit primären und sekundären Alkoholen in befriedigenden Ausbeuten die entsprechenden Silylether bilden. Lediglich mit dem sterisch relativ anspruchsvollen Triisopropylsilan (4) und t-Butanol wurde keine Umsetzung beobachtet.

Gegenüber den herkömmlichen Aktivatoren hat das hier vorgestellte CsF/Im-Aktivatorsystem folgende Vorteile:

(a) Die Umsetzungsgeschwindigkeiten sind im Vergleich zur CsF-Aktivierung allein deutlich erhöht. Auch aliphatische tertiäre Silane reagieren bei Raumtemperatur glatt.

(b) Die CsF/Im-Aktivierung ist im Vergleich zur Katalyse mit Übergangsmetallen [11] einerseits billiger und andererseits selektiver, da ungesättigte Systeme nicht hydrosilyliert werden.

(c) Silane sind lagerbeständiger als die Halogensilane oder Silazane. Sie diskriminieren unter Einhaltung schonender Bedingungen in einer Vielzahl von Lösungsmitteln schärfer zwischen Amino- und Alkoholfunktionen als die Halogensilane und Silazane.

(d) Der Reaktionsverlauf kann bei den Silanen an Hand des entwickelten Wasserstoffs verfolgt werden. Die Aufarbeitung ist einfach. Cäsiumfluorid kann in der Regel abfiltriert werden. Durch Eindampfen der Reaktionslösungen erhält man den jeweiligen Silylether in relativ hoher Reinheit.

Selektivitätsstudien der CsF/Im-Aktivierung in Gegenwart von Ketogruppen

Corriu et al. [12] haben gezeigt, dass Aldehyde, Ketone und Ester mit Diethoxymethylsilan in Gegenwart von KF im DMF oder DMSO reduktiv in die entsprechenden Alkohole überführt werden können. So wird z.B. Cyclohexanon in DMF bei 80°C in 1 h mit einer Ausbeute von 77% zu Cyclohexanol reduziert. Ohne Lösungsmittel sind die Ausbeuten schlechter [13].

Um festzustellen, ob die CsF/Im-aktivierte Silyletherbildung durch Ketone gestört wird, haben wir Cyclohexanon und Cyclohexanol (1/1) unter Konkurrenzbedingungen mit den in Tab. 4 angegebenen Silanen reagieren lassen und die erhaltenen Ausbeuten verglichen mit denjenigen, die unter den gleichen Bedingungen mit Cyclohexanol allein erhalten werden.

In THF verläuft die Silyletherbildung mit den Silanen 1 und 2 in Gegenwart von Cyclohexanon deutlich langsamer. In DMF wird aber keine Reaktionsverzögerung

TABELLE 4

KONKURRENZUMSETZUNG: CYCLOHEXANON/CYCLOHEXANOL (1/1) CsF/Im-AKTIVIERT IN DMF BEI RAUMTEMPERATUR UND VERGLEICH MIT DEN ANALOGEN VERSUCHEN MIT CYCLOHEXANOL ALLEIN

Silan	Isolierte Ausbeuten (% d.Th.)	
	Konkurrenz	Cyclohexanol allein
1	60	58
2	72	70
4	71	71
5	81	77

beobachtet. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die OH-Gruppenselektivität der Silyletherbildung bei CsF/Im-Aktivierung auch in Gegenwart eines Ketons erhalten bleibt. Eine Silylenoletherbildung konnte unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden.

Selektivitätsstudien zur Unterscheidung primärer und sekundärer Hydroxylgruppen

Es sei vorausgeschickt, dass der Selektivitätsgrad dann als gut bezeichnet wird, wenn als Ergebnis einer Konkurrenz eine definierte Verbindung in einer Ausbeute von wenigstens 80% bevorzugt gebildet wird.

In diesem Zusammenhang sei auf Untersuchungen hingewiesen, die Ogilvie et al. [14] mit Hilfe sterisch gehinderter Silylchloride am Beispiel des 2'-Desoxyribothymidins durchgeführt haben. Hierbei wurde schliesslich als bestes Ergebnis mit Triisopropyl-chlorsilan in Gegenwart von Imidazol in DMF die Monosilylierung der OH-Gruppe in 5'-Stellung der Desoxyribose zu 82%, die der 3'-OH-Gruppe zu 2% und die Zweifachsilylierung in 5'- und 3'-Stellung von 4% erzielt.

Analoge Untersuchungen an *N*-Benzoylcytidin als Modellverbindung mit *t*-Butyl-dimethyl-chlorsilan in THF führten mit einer Reihe von Aktivatorsystemen zu folgenden recht unterschiedlichen Silyletherverknüpfungen: AgClO₄: 5'-OH (98%); AgNO₃/4-Nitropyridin-*N*-oxid: 5'-OH (90%); AgClO₄/4-Nitropyridin-*N*-oxid: 5'-OH + 3'-OH (90%); AgClO₄/Pyridin: 5'-OH + 2'-OH (90%).

Diese empirisch gefundenen und theoretisch nicht deutbaren Ergebnisse waren Anlass und Ausgangspunkt für unsere inter- und intramolekularen Selektivitätsstudien mit tertiären Silanen. Dies umso mehr, als systematische Versuche mit tertiären Silanen bisher fehlten.

Für die intermolekularen Konkurrenzstudien bedienen wir uns der Kombination Cyclohexanol (**A**) und Cyclohexylmethanol (**B**), für die Untersuchung der intramolekularen Konkurrenz von primär und sekundär gebundenen OH-Gruppen der Modellverbindungen **C**, **D**, **E** und **F**. Die prozentualen Anteile der jeweils gebildeten primären und sekundären Silylether zeigt Tab. 5.

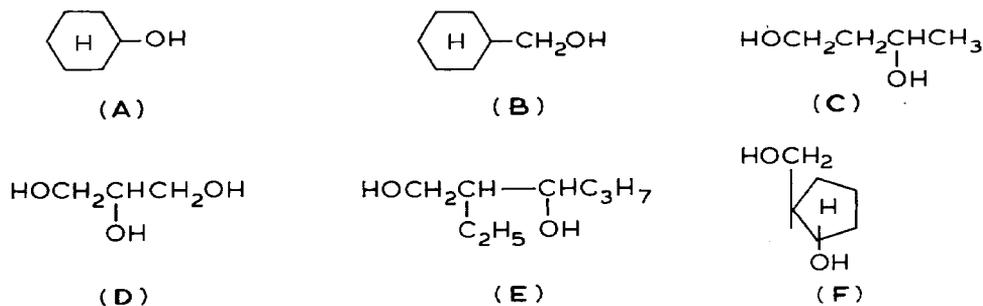


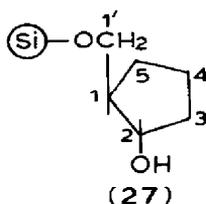
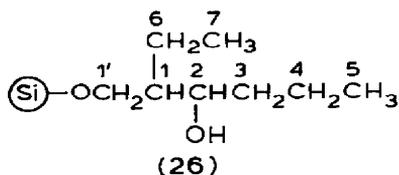
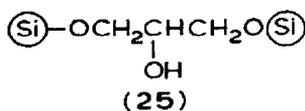
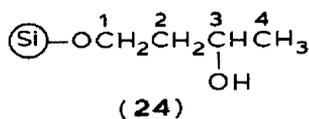
Tabelle 5 zeigt, dass Triisopropylsilan (**4**) mit hoher Selektivität zwischen primären und sekundären OH-Gruppen unterscheidet. Bei den Modellverbindungen **C**, **D** und **F** konnte die Selektivität der Silyletherbildung durch Zumischen von 10 Vol.% THF zusätzlich verbessert werden.

Der Ort der Silyletherbildung wurde bewiesen (a) durch Oxidation der freien sekundären OH-Gruppe mit Pyridiniumchlorochromat unter Erhalt der Silylethergruppe. (b) Durch ¹³C-NMR-Spektroskopie nach Rakita et al. [15]

(Verschiebung von $^{13}\text{C}-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ um $+0.5$ ppm und von $^{13}\text{C}-\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$ um $+0.6$ ppm nach tieferem Feld).

Der Austausch einer Methylgruppe am Silizium durch eine Phenylgruppe bewirkt eine zusätzliche Tieffeldverschiebung von ca. $+0.4$ ppm. Die Verschiebung des C-Atoms mit der primären $\text{OSi}(i\text{-Pr})_3$ -Gruppe nach tieferem Feld beträgt $+2$ bis $+2.6$ ppm. Die Silylierung der primären OH-Gruppe induziert zusätzlich eine deutliche, aber quantitativ kleine Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms, das die sekundäre OH-Gruppe trägt. Durch Oxidationsversuche konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser Effekt nicht auf einer Zweitsilylierung beruht.

Für die Verbindungen **24**, **26** und **27** wurden folgende breitband-entkoppelte Signale gefunden: (Lösungsmittel CDCl_3 ; Verschiebung in ppm gegen TMS, Δ -Werte in Klammern; (a) kann nicht verbindlich zugeordnet werden; (b) DEPT [30]).



24: C^1 62.70 ($+2.66$); C^2 40.18 ($+0.03$); C^3 67.54 ($+1.13$); C^4 23.09 (-0.1).

26: $\text{C}^{1'}$ 65.63 ($+1.99$), 65.07 ($+1.91$); C^1 46.36 ($+0.39$), 45.93 ($+0.22$); C^2 74.53 (0), 74.24 ($+0.16$); C^3 , C^4 , C^6 (a): 37.78 ($+0.29$), 35.54 ($+0.46$); 21.34 ($+0.17$); 19.35 (0.09), 18.90 ($+0.09$), 18.12 ($+0.07$); C^5 , C^7 (a): 13.96 ($+0.16$); 12.24 ($+0.20$).

27(b): $\text{C}^{1'}$ 67.24 ($+1.98$); C^1 49.35 (-0.20); C^2 78.29 ($+1.45$); C^3-C^5 (a) 33.78 (-0.42); 25.70 (-0.67); 21.53 (-0.19).

TABELLE 5

KONKURRENZUMSETZUNGEN DER MISCHUNG VON A UND B (1/1) SOWIE DER DIOLE, C-F MIT TRIISOPROPYLSILAN (4) UNTER CsF/Im -AKTIVIERUNG BEI RAUMTEMPERATUR

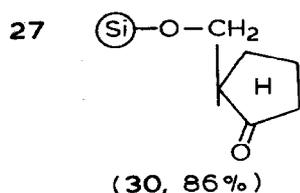
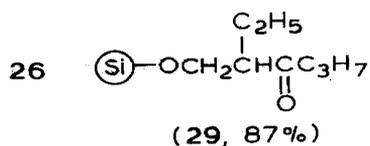
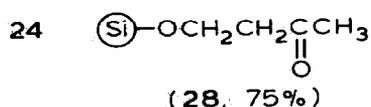
Alkohole ^a	Silylester	Isol. Ausbeuten (%)	Produktverteilung (%)		Lösungsmittel
			prim.	sek.	
A/B = 1/1	18,19		87 (19)	13 (18)	DMF
C	24	77	> 95	< 5	DMF/THF
D	25	85	100	-	DMF/THF
E	26	77	> 95	< 5	DMF
F	27	69	< 95	< 5	DMF/THF

^a Bei den Diolen konnte gaschromatographisch und ^{13}C -NMR-spektroskopisch keine Zweifachsilylierung beobachtet werden.

Die Oxidation monosilylischer Dirole mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) in Dichlormethan bei Raumtemperatur

Zur Absicherung der durch ^{13}C -NMR getroffenen Zuordnung der Silyletherverknüpfung wurden die freien sekundären OH-Gruppen durch Oxidation mit PCC in die Ketogruppen übergeführt. Die Silylethergruppierung blieb unter diesen Arbeitsbedingungen erhalten. Die Umsatzgeschwindigkeit und die Ausbeuten konnten durch die Zugabe von Molekularsieben (3–4 Å) erhöht werden [16].

Folgende Ausbeuten wurden erhalten:

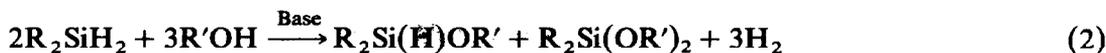


Studien zum Reaktionsverhalten sekundärer Silane bei der Silylether-Bildung

Im Gegensatz zur Umsetzung sekundärer Silane mit Alkoholen unter Mitwirkung von Übergangsmetallkatalysatoren [11] hat die durch Amine aktivierte Silyletherbildung bisher wenig Beachtung gefunden. Lediglich Gilman et al. [17] berichteten 1955 über die Umsetzung von Triarylsilanen mit Alkoholen in Gegenwart von Piperidin in Xylol unter Rückfluss. Corriu et al. [11] setzten 1976 Diphenylsilan mit Methanol in Benzol bei Raumtemperatur um, wobei in Gegenwart von Triethylamin gearbeitet wurde.

Um ein besseres Verständnis für die Beteiligung der Amine an der Silyletherbildung zu erhalten, haben wir den Einfluss der Basizität der Amine auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Hierbei wurde unter Standardreaktionsbedingungen die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Art des Amins und der Struktur des sekundären Silans bestimmt. Hierüber gibt Tab. 6 Auskunft.

Die Werte der Tab. 6 sagen nichts darüber aus, ob sich bei der Umsetzung der sekundären Silane mit Alkoholen Mono- oder Disilylether nach Gl. 2 bilden.



Diese Information vermittelt Tab. 7 für Triethylamin (Versuche 1–5) und Chinuklidin (Versuche 6–8).

Die Tabellen 6 und 7 zeigen folgendes:

(a) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur eine Funktion der Basizität (Imidazol ist bei sonst überlegener Nukleophilie zu wenig basisch), sondern auch der sterischen Faktoren um das basische Zentrum herum: Chinuklidin < NEt_3 .

(b) Aus diesen Befunden kann mit Vorbehalt abgeleitet werden, dass eine Art koordinative Wechselwirkung $\rightleftharpoons Si \leftarrow [N \leftarrow$ besteht. (Vgl. hierzu die unterschiedlichen Si–N-Bindungsabstände und Winkelgrößen bei einigen Silatranen [18,19,20]).

(c) Tabelle 7 zeigt, dass sterische Faktoren der mit dem Silizium verknüpften Liganden offenbar für die bevorzugte Monosubstitution verantwortlich sind. Sterisch anspruchsvolle Reste am Silizium erschweren die Zweitsubstitution (Vgl. 8 und 9).

Im Gegensatz zur basenaktivierten Monosilyletherbildung nach Gl. 2 führt die

TABELLE 6

ABHÄNGIGKEIT DER HALBWERTSZEITEN $t_{1/2}$ DER ENTWICKLUNG VON WASSERSTOFF BEI DER 1/1/1-UMSETZUNG SEKUNDÄRER SILANE MIT METHANOL IN GEGENWART VON AMINEN UNTERSCHIEDLICHER BASIZITÄT (pK_A -Werte in Klammern) IN THF BEI RAUMTEMPERATUR

Silan		$t_{1/2}$ (min)		
		NEt_3 (10.8)	Chinuklidin (8.9)	Imidazol (6.95)
Ph_2SiH_2	(6)	4 ^a	0.5	315
1-NaphPhSiH ₂	(7)	41	1.25	2000
MePhSiH ₂	(8)	409	25	keine Reaktion
t-BuPhSiH ₂	(9)	380	12	keine Reaktion

^a Mit nur 20 mol% NEt_3 verlängert sich $t_{1/2}$ merklich.

TABELLE 7

UMSETZUNG VON SEKUNDÄREN SILANEN MIT ALKOHOLEN IN THF BEI RAUMTEMPERATUR IN GEGENWART VON TRIETHYLAMIN (Versuche 1–5) UND CHINUKLIDIN (Versuche 6–8) IN THF BEI RAUMTEMPERATUR (Silan/ROH/Amin = 1/1/1)

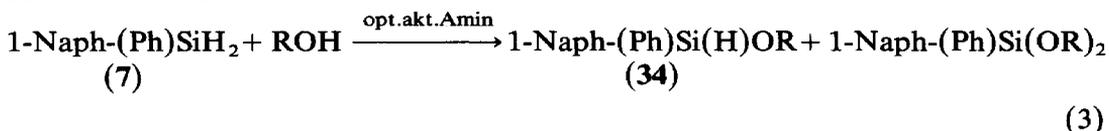
	Silan	Alkohol	$>Si(H)OR'$ (%)	$>Si(OR')_2$ (%)
1	6	MeOH	87 ^a (31)	5 ^a
2	6	i-PrOH	96 (32)	–
3	7 ^c	MeOH	71	16
4 ^b	8	MeOH	52	–
5	9	MeOH	79	–
6	6	MeOH	86 (31)	8
7	8	MeOH	47	21
8	9	MeOH	93	–
9	10 ^d	n-BuOH	0	0

^a Mit nur 20 mol% Et_3N : Mono/Di = 79/10. ^b Nach 12 h. ^c Die Ausbeute der Umsetzung von 7 mit Isopropylalkohol in Acetonitril beträgt 36%. ^d $i-Pr_2SiH_2$ in Acetonitril.

Aktivierung mit Cäsiumfluorid bevorzugt zum Disilylether. Aus **6** und Methanol (1/1) werden 10% Mono-, aber 47% Disilylether gebildet. (50% Disilylether entspricht einer ausschliesslichen Zweitsubstitution). Aus **8** entstehen unter den gleichen Bedingungen 45% Disilylether und aus **9** 24% Mono- und 36% Disilylether. Die CsF-aktivierte Silylierung ist O-selektiv. Mit den sekundären Silanen **6–9** und Di-n-butylamin wird unter CsF-Katalyse weder eine Wasserstoffentwicklung noch eine Silazanbildung beobachtet.

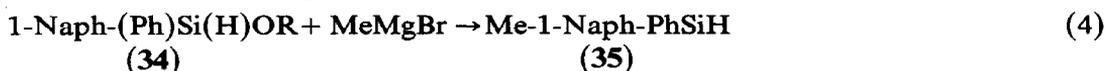
Zusammenfassend kann festgestellt werden: Aus sekundären Silanen und Alkoholen erhält man mit Aminen bevorzugt die Monosubstitutionsprodukte, mit Fluoridionen in Gestalt des Cäsiumfluorids aber bevorzugt die Disubstitutionsprodukte.

Um ein tieferes Verständnis für die Wechselwirkung sekundäres Silan/Amin zu erhalten, haben wir das aus der Sicht der Monosubstitution prochirale 1-Naphthylphenylsilan (**7**) in Gegenwart eines optisch aktivenamins nach Gl. 3 mit Isopropylalkohol umgesetzt.



(R = i-C₃H₇)

Sollte sich aus den Reaktionspartnern ein penta- oder hexacovalenter Zwischenzustand aufbauen (wie es für die Umsetzung: Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid/Amin/Alkohol bewiesen worden war [3]), so hätte sich ein partiell optisch aktives Monosubstitutionsprodukt bilden können. Bei der Umsetzung von **7** mit Isopropylalkohol mit (–)-α-Phenylethylamin (1/1/1) in Acetonitril entsteht aber nur der optisch inaktive Mono-isopropylether (**34**) in einer Ausbeute von 97%. Auch der Austausch der Ethergruppe durch die Methylgruppe nach Gl. 4 führte nur zu optisch inaktivem Methyl-1-naphthylphenylsilan (**35**).



Dieses Ergebnis widerspricht der Annahme einer stärkeren Bindungsbeziehung zwischen dem Zentralatom der Silane und dem Stickstoff des chiralenamins, wie wir dies früher für die Veresterung der Phosphinsäurefluoride bewiesen haben [3].

Trotz des bisher noch ungeklärten Reaktionsverlaufs ist die von uns vorgestellte aminaktivierte Umsetzung von Diaryl- und Alkyl-arylsilanen mit Alkoholen zu Monoalkoxysilanen eine willkommene präparative Alternative zu den bisher bekannten Verfahren Gl. 5 und 6.



Wege zur Herstellung dreifach und vierfach gemischt substituierter Siliziumverbindungen

Präparativ nützlich ist die von Sommer et al. [21] 1964 veröffentlichte Beobachtung, dass Fluorsilane aus Alkoxysilanen durch Umsetzung mit Borfluorid-Etherat einfach

zugänglich sind (Gl. 7).



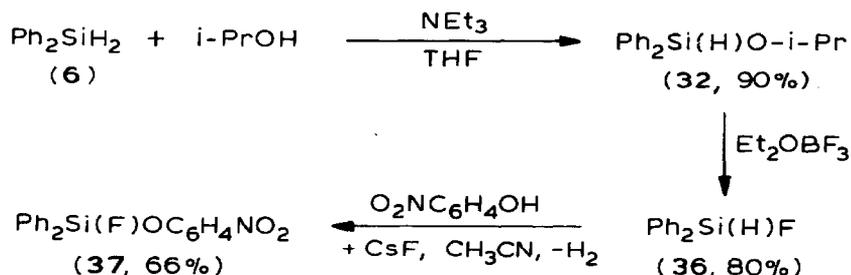
Fluorsilane der Struktur G können aminaktiviert unter Entbindung von Wasserstoff selektiv zu den entsprechenden Alkoxy-fluor-siliciumverbindungen H umgesetzt werden (Gl. 8) [22]. Die Si-F-Bindung bleibt erhalten.



(Nu = TMEDA, Et₃N, HMPT, DMSO)

Unter Einbeziehung aller Erfahrungen über die aminaktivierte Silyletherbildung und des OR/F-Austausches nach Gl. 7 haben wir erstmalig einheitliches [23] Fluor-(4-nitrophenoxy)-diphenylsilan (37) nach Schema 1 synthetisch aufgebaut.

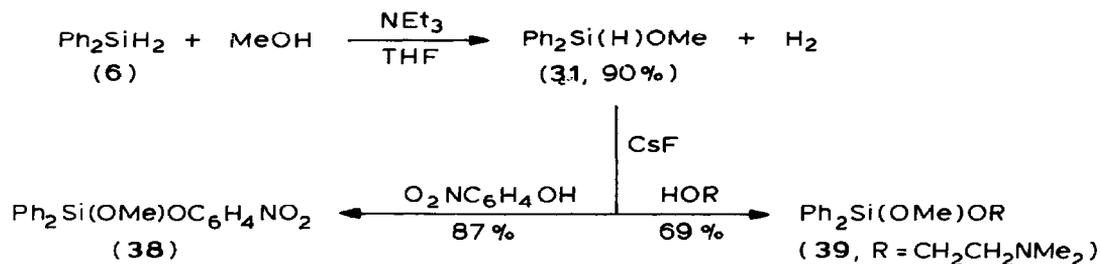
SCHEMA 1



Alkoxy-fluor-silane sind labiler als die Fluorsilane. Ihre thermische Stabilität ist oft sehr gering [24].

Durch Kombination der amin- und CsF-aktivierten Silyletherbildung können auch Bis-silylether, z.B. 38 und 39 mit unterschiedlichen OR-Gruppen nach Schema 2 aufgebaut werden:

SCHEMA 2



Experimenteller Teil

Messgeräte

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem JEOL 60 MHz-Kernresonanzspektrometer bzw. mit einem Bruker WH-90 Gerät, die ¹³C-NMR-Spektren wurden

mit einem Bruker WH-90 Gerät bzw. einem Bruker WP-80 DS Gerät bei 22.63 MHz meist in CDCl_3 aufgenommen. Die Lage der Signale ist immer in δ (ppm) angegeben. Tetramethylsilan diene als Standard für die ^1H - und ^{13}C -Messungen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman Acculab 4, die UV-Absorptionsspektren mit einem Perkin-Elmer PE 552 aufgezeichnet. Die FD- bzw. FI-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 711 Massenspektrometer erhalten. (EHC = Electrode Heating Current). Für die dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen dienten Kieselgelplatten Polygram[®] Sil G/UV₂₅₄ der Firma Machery und Nagel. Die Gaschromatogramme wurden aufgenommen mit einem Shimadzu GC-3BT auf einer 3 m Säule 5% SE 30 (auf Chromosorb G AW DMCS 100/120 mesh) bzw. einer 2 m Säule 15% OV 17 (auf Kieselgur 60/100 mesh) mit Wasserstoff als Trägergas.

Einige Angaben zur Herstellung der Silane

Die literaturbekannten tertiären Silane $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}$ wurden aus den durch Grignardreaktion erhaltenen tertiären Chlorsilanen durch Umsetzung mit LiAlH_4 in Ether hergestellt (analog zu Lit. 31). $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ (1) [25], $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$ (2) [26], $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ (3) [27], $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$ (4) [28], $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ (5) [29].

Analog wurden die literaturbekannten sekundären Silane $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiH}_2$ aus den entsprechenden Dichlorsilanen mit LiAlH_4 in Ether erhalten. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ (6) [32], $\text{C}_6\text{H}_5\text{-1-C}_{10}\text{H}_7\text{SiH}_2$ (7) [33], $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiH}_2$ (8) [34], $(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2$ (9) [35].

Diisopropylsilan (10). Zu 6.7 g (0.177 mol) LiAlH_4 in 130 ml Ether wird eine Lösung aus 79.7 g (0.529 mol) Chlor-diisopropyl-silan [45] in 50 ml Ether getropft. Man rührt zwei Tage bei Raumtemp., hydrolysiert im Eisbad mit 0.1 N HCl und schüttelt mit Ether aus. Trocknen der organischen Phase und Destillation über die Drehbandkolonne bei Normaldruck führt zu einer farblosen Flüssigkeit, deren Einheitlichkeit gaschromatographisch überprüft wird. (SE 30, 50°C). 10 ist extrem flüchtig.

Ausb. 79% d.Th., Sdp. 96°C, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4040$. IR (ν , NaCl): 2120 (SiH); 1235 cm^{-1} (i-PrSi). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): 1.05 (m, 14H, i-Pr₂Si); 3.5 (s, 2H, SiH₂). FD-MS: 11 kV, E.H.C. 0 mA; $m/e = 116$ (M^+ , 100%).

Silylether aus tertiären Silanen und Alkoholen nach Gl. 1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Silylierung unter CsF-Aktivierung am Beispiel des Methanols: In einem Kolben, der mit Magnetrührer, einem Quickfit mit Siliconmembran und über einen Hahn mit einer Gasbürette verbunden ist, werden 8.3 mmol Silan und 2.08 mmol CsF vorgelegt. Eine Lösung aus 8.3 mmol Methanol in 5 ml THF bzw. DMF wird eingespritzt und die Gasentwicklung volumetrisch verfolgt. In Ansätzen mit jeweils n-Butylamin und N-Methylimidazol und Triethylsilan wird kein Wasserstoff entwickelt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Silylierung unter CsF / Imidazol-Aktivierung am Beispiel des Methanols

In der oben angegebenen Versuchsanordnung werden 8.3 mmol Silan und 2.08 mmol CsF vorgelegt. Eine Lösung aus 8.3 mmol Methanol und 8.3 mmol Imidazol in 5 ml THF bzw. 2.8 mmol Imidazol in 5 ml DMF wird eingespritzt und die Gasentwicklung volumetrisch verfolgt. In der gleichen Versuchsanordnung wurde die Abhängigkeit der Silylierung von Methanol durch Methyl-diphenylsilan (5) von der Konzentration des Imidazols bestimmt. Nach beendeter Reaktion wird die

Ausbeute an Methoxy-methyl-diphenylsilan (**33**) gaschromatographisch bestimmt (OV 17, 220°C). Die erhaltenen Werte zeigt Tab. 1. Die experimentellen Angaben zur Silylierung von Alkoholen unter CsF/Im-Aktivierung (Vgl. Tab. 3) enthält die Tab. 8A. Weitere analytische Daten für die Silylether **11–23** sind in Tab. 8B angegeben.

Umsetzungsversuch von Triisopropylsilan (4) mit t-Butanol. 6.57 g (41.5 mmol) Triisopropylsilan (**4**) und 0.94 g (6 mmol) CsF werden mit einer Lösung aus 2.82 g (38 mmol) t-Butanol und 0.65 g (9.5 mmol) Imidazol in 30 ml DMF versetzt. Nach Entwicklung von etwa 240 ml H₂ (entspricht der Umsetzung mit Imidazol) ist keine weitere Umsetzung mehr feststellbar. Nach Methanolzugabe wird aber die erwartete Menge Wasserstoff entwickelt.

Silylierung von Cyclohexanol in Gegenwart von Cyclohexanon. 40 mmol des jeweiligen Silans und 6 mmol CsF werden mit einer Lösung aus 10 mmol Imidazol, 40 mmol Cyclohexanol und 40 mmol Cyclohexanon in 20 ml DMF versetzt und nach beendeter Gasentwicklung aufgearbeitet. Es werden die in Tab. 4 angegebenen Mengen an Silylethern gefunden.

Inter- und intramolekulare Konkurrenzsilylierung von Gemischen oder Modellen mit primären und sekundären OH-Gruppen

Intermolekularer Konkurrenzversuch. Unter Standardbedingungen spritzt man in ein Gemisch aus 1.315 g (8.3 mmol) Triisopropylsilan (**4**) und 0.315 g (2.1 mmol) CsF die Lösung aus 0.829 g Cyclohexanol und 0.948 g (je 8.3 mmol) Cyclohexylmethanol, 0.113 g (1.7 mmol) Imidazol und 0.786 g (5.1 mmol) Biphenyl als innerer Standard in 5 ml DMF ein. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Produktverteilung gaschromatographisch bestimmt (SE 30, 210°C).

Intramolekulare Konkurrenzversuche. Die experimentellen Daten der in Tab. 5 niedergelegten Ergebnisse können der Tab. 9A entnommen werden. Weitere analytische Daten für die Silylether **24–27** sind in Tab. 9B angegeben.

Oxidation der Monosilylether 24, 26 und 27 mit Pyridiniumchlorochromat [42] zu 28, 29 und 30

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Das Gemisch aus (a) g (mmol) Pyridiniumchlorochromat und (b) g gemörsertem Molekularsieb 3 + 4 Å und (c) ml Dichlormethan wird mit der Lösung von (d) g des Monosilylethers in (e) ml Dichlormethan versetzt und (f) h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von (g) ml Ether wird dekantiert und über (h) g Silica Woelm 63–200/(i) g CaSO₄ filtriert. Dies wird mit zweimal (k) ml Ether wiederholt. Der Abdampfrückstand der Etherlösungen wird im Kugelrohr destilliert. Die Reinheit der farblosen und flüssigen Oxidationsprodukte wird gaschromatographisch überprüft (OV 17, k°C).

28 (a) 8.55 (39); (b) 19.8; (c) 60; (d) 4.88 (20); (e) 45; (f) 52; (g) 500; (h) 56; 19.5; (k) 190. Ausb. 75% d.Th.; Sdp. 53°C (0.005 Torr); $n_D^{21} = 1.4489$. IR (NaCl): 1725 (C=O); 1255 (i-PrSi); 1115, 1080 cm⁻¹ (SiOC). ¹H-NMR(CDCl₃): 1.1 (m, 24H, i-Pr₃Si,Me); 2.65 (quart., 2H, CH₂); 4.25 (s, 2H, OCH₂) (60 MHz).

Gef.: C, 63.54; H, 12.09. C₁₃H₂₈O₂Si (244.5) ber.: C, 63.87; H, 11.55%.

29 (a) 8.55 (39); (b) 19.8; (c) 60; (d) 6 (20) (e) 45; (f) 3; (g) 500; (h) 56; (i) 19.5 (k) 190. Ausb. 87% d. Th. Sdp. 91°C (0.02 Torr); $n_D^{22} = 1.4499$. IR (NaCl): 1725 (C=O); 1255 (i-PrSi); 1115, 1085 cm⁻¹ (SiOC). ¹H-NMR(CDCl₃): 0.7–2.0 (m, 31H, i-Pr₃Si,

(Fortsetzung s. S. 171)

TABELLE 8A
EXPERIMENTELLE ANGABEN ZUR HERSTELLUNG DER SILYLETHER 11-23 (s. Tabelle 3)

Silan g (mmol)	Alkohol g (mmol)	CsF g (mmol)	Im g (mmol)	Lösungs- mittel (ml)	Reaktions- dauer (min bzw. h)	Silyl- ether	Ausb. (% d.Th.)	Schmp., Sdp. °C (Torr)	Lit. Schmp., Sdp. °C (Torr)	Bemerkungen
1 10.42 (40)	c-C ₆ H ₁₁ OH 4 (40)	0.9 (6)	0.68 (10)	DMF (20)	5-10	11	58	47-49	45-46 [36]	
1 10.42 (40)	Dimethyl- amino- ethanol 3.57 (40)	0.9 (6)	0.68 (10)	DMF (10)	3	12	80	Öl 140 (0.01)		n _D ²² = 1.5790
2 5.45 (40)	c-C ₆ H ₁₁ OH 4 (40)	0.9 (6)	0.68 (10)	DMF (20)	5	13	70	Öl 57 (0.025)	[37]	n _D ²⁰ = 1.5031
2 5 (36.7)	c-C ₆ H ₁₁ CH ₂ OH 4.19 (36.7)	0.5 (3.3)	0.22 (3.2)	THF (70)	-	14	79	Öl 73 (0.015)		n _D ²³ = 1.4988
2 12 (88)	Dimethyl- amino- ethanol 7.5 (80)	0.5 (3.3)	0.54 (8)	THF (45)	-	15	80	Öl 50 (0.001)		n _D ²² = 1.4888
2 5.45 (40)	C ₆ H ₅ OH 3.76 (40)	0.9 (6)	0.68 (10)	DMF (20)	30	16	75	Öl 74 (0.015)	148 [38] (13)	n _D ²⁰ = 1.5455 n _D ²⁵ = 1.5450 [31]

2	5.45 (40)	i-C ₃ H ₇ OH 2.4 (40)	DMF (20)	-	17	80	Öl 85 (14)	$n_D^{21} = 1.4735$
4	6.33 (40)	n-C ₆ H ₁₁ OH 4 (40)	DMF (20)	7 h	18	71	Öl 73 (0.0025)	$n_D^{20} = 1.4630$
4	5.45 (34)	n-C ₆ H ₁₁ CH ₂ OH 3.93 (34)	DMF (20)	5 h	19	74	Öl 65 (0.01)	$n_D^{23} = 1.4623$
4	6.33 (40)	n-C ₄ H ₉ OH 3 (40)	DMF (20)	90	20	71	Öl 53 (0.03)	$n_D^{21} = 1.5349$
5	7.93 (40)	n-C ₄ H ₉ OH 2.96 (40)	DMF (20)	2	21	83	Öl 96 (0.001)	$n_D^{24} = 1.5349$
5	7.93 (40)	n-C ₆ H ₁₁ OH	DMF (20)	5	22	77	Öl 120 (0.03)	$n_D^{21} = 1.5523$ $n_D^{20} = 1.5504$
5	7.93 (40)	Dimethyl- amino- ethanol 3.75 (40)	DMF (40)	2	23	75	Öl 95 (0.01)	$n_D^{22} = 1.5416$ $n_D^{20} = 1.5393$ [33]

TABELLE 8B

SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER SILYLETHER 11-23

Verbindung	IR (ν (cm ⁻¹); NaCl)	¹ H-NMR (δ (ppm); CDCl ₃)	Summenformel (Mol. masse)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
				C	H	N
11	1420, 1110 (SiPh); 1100, 1080 (SiOC)	2.20 (s, 6H, NMe ₂); 2.51 (t, 2H, CH ₂ N); 3.90 (t, 2H, CH ₂ O); 7.28-7.73 (m, 15H, Ph ₃ Si) (90 Mhz)				
12	1425, 1120 (SiPh); 1110, 1095, 1055 (SiOC)					
13	1425 (SiPh); 1250 (SiMe); 1115 (SiPh); 1085, 1045 (SiOC)	0.8 (s, 6H, SiMe ₂); 1.2 (m, 11H, Cyclohexyl); 3.4-3.85 (m, 2H, OCH ₂); 7.15-7.65 (m, 5H, Ph) (60 MHz)	C ₁₅ H ₂₄ O ₅ (248.5)	71.22 (72.52)	9.70 (9.74)	- -
14 ^a	1430 (SiPh); 1255 (SiMe); 1115 (SiPh); 1085, 1070 (SiOC)	0.35 (s, 6H, SiMe ₂); 2.2 (s, 6H, NMe ₂); 2.45 (t, 2H, NCH ₂); 3.7 (t, 2H, OCH ₂); 7.25-7.75 (m, 5H, Ph) (60 MHz)	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₅ (223.4)	63.65 (64.52)	9.37 (9.48)	6.92 (6.27)
15	1430 (SiPh); 1120 (SiMe); 1100, 1060 (SiOC)					
16	1430 (SiPh); 1250 (SiMe); 1120 (SiPh); 1070, 1025 (SiOC)	0.5 (s, 6H, SiMe ₂); 1.1 (d, 6H, CMe ₂); 3.95 (quint., 1H, CH); 7.20-7.65 (m, 5H, Ph) (90 MHz)				
17	1410 (SiPh); 1240 (SiMe); 1010 (SiOC)					
18	1240 (i-PrSi); 1105, 1055 (SiOC)					
19	1245 (i-PrSi); 1120, 1095, 1070 (SiOC)	0.95-1.95 (m, 32H, i-Pr ₃ Si, Cyclohexyl); 3.5 (d, 2H, OCH ₂) (60 MHz)	C ₁₆ H ₃₄ O ₅ (270.5)	70.81 (71.04)	13.02 (12.67)	
20	1245 (i-PrSi); 1125, 1105, 1070 (SiOC)					
21	1425 (SiPh); 1250 (SiMe); 1115 (SiPh); 1110, 1090 (SiOC)					
22	1420 (SiPh); 1250 (SiMe); 1120 (SiPh); 1095, 1085 (SiOC)					
23	1420 (SiPh); 1250 (SiMe); 1115 (SiPh); 1050 (SiOC)	0.3 (s, 6H, SiMe ₂); 2.15 (s, 6H, NMe ₂); 2.35 (t, 2H, NCH ₂); 3.65 (t, 2H, OCH ₂); 7.25-7.65 (m, 5H, SiPh) (60 MHz)				

^a FI-MS: 11 kV, EHC 0 mA; m/e = 248 (M⁺, 44%).

TABELLE 9A

INTRAMOLEKULARE KONKURRENZUMSETZUNGEN AN DIOLEN MIT PRIMÄREN UND SEKUNDÄREN OH-GRUPPEN MIT TRIISOPROPYLSILAN (4)

Silan g (mmol)	Diol g (mmol)	CsF g (mmol)	Im g (mmol)	Lösungs- mittel (ml)	Silyl- ether	Ausb. (% d.Th.)	Sdp. (°C) (Torr)	Bemerkungen
5.81 (37)	C 3.3 (37)	0.3 (2)	0.5 (7.3)	DMF (39) THF (5)	24	77	71 (0.005)	$n_D^{25} = 1.4543$
7.26 (46)	D 1.69 (18)	0.3 (2)	0.25 (3.7)	DMF (39) THF (5)	25	85	130 (0.005)	$n_D^{24} = 1.4642$
6.57 (42)	E 6.07 (42)	0.63 (4)	0.56 (8)	DMF (25)	26	77	76 (0.007)	$n_D^{26} = 1.4567$
6.33 (40)	F 4.65 (40)	0.9 (6)	0.68 (10)	DMF (16) THF (4)	27	69	100 (0.03)	$n_D^{24} = 1.4697$

TABELLE 9B

SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER SILYLETHER 24–27

Verbin- dung	IR (ν (cm ⁻¹); NaCl)	¹ H-NMR (δ (ppm); CDCl ₃ ; 60 MHz)	Summenformel (Mol. masse)	Analysen (Gef. (ber.) (%))	
				C	H
24	3350 (OH); 1250 (i-PrSi); 1100, 1070 (SiOC)	1.00–1.85 (m, 27H, i-Pr ₃ Si, CH ₃ CHCH ₂); 3.9 (t, 2H, OCH ₂)	C ₁₃ H ₃₀ O ₂ Si (246.5)	62.85 (63.35)	12.38 (12.27)
25	3380 (OH); 1245 (i-PrSi); 1100, 1070 (SiOC)	1.05 (m, 42H, i-Pr ₃ Si); 3.55–3.80 (m, 6H, CH ₂ –CH(OH)CH ₂)	C ₂₁ H ₄₈ O ₃ Si ₂ (404.8)	61.88 (62.31)	11.91 (11.95)
26	3440 (OH); 1250 (i-PrSi); 1095, 1070 (SiOC)	0.70–1.75 (m, 33H, i-Pr ₃ Si, Et, Pr); 3.05 (s, 1H, CHO); 3.50–4.15 (m, 3H, (HCH ₂ O)	C ₁₇ H ₃₈ O ₂ Si (302.6)	67.19 (67.48)	12.74 (12.66)
27 ^a	3300 (OH); 1240 (i-PrSi); 1090, 1060 (SiOC)	1.08–1.23 (m, 21H, i-Pr ₃ Si); 1.45 bis –2.16 (m, 6H, Cyclopentyl); 3.48–4.14 (m, 4H, OCH ₂ CH)	C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si (272.5)	66.08 (66.11)	12.34 (11.84)

^a FI-MS: 11 kV, EHC 0 mA; $m/e = 273$ ($M^+ + 1$, 14%).

Et): 2.35–2.85 (m, 3H, CHC(O)CH₂); 3.70–3.95 (m, 2H, OCH₂) (60 MHz).

Gef.: C, 67.75; H, 12.28. C₁₇H₃₆O₂Si (300.6) ber.: C, 67.94; H, 12.07%.

30 (a) 4.56 (21); (b) 10.26; (c) 32; (d) 3.2 (12) (e) 24; (f) 2; (g) 270; (h) 30; (i) 10.5 (k) 100. Ausb. 86% d.Th.; Sdp. 115°C (0.03 Torr); $n_D^{20} = 1.4666$. IR (NaCl): 1725 (C=O); 1240 (i-PrSi); 1100, 1060 cm⁻¹ (SiOC). ¹H-NMR(CDCl₃): 1.05 (m, 21H, i-Pr₃Si); 1.65–2.40 (m, 7H, Cyclopentyl); 3.9 (m, 2H, CH₂OSi) (60 MHz).

Gef.: C, 66.39; H, 11.85. C₁₅H₃₀O₂Si (270.5) ber.: C, 66.61; H, 11.18%.

Amin-aktivierte Umsetzung sekundärer Silane mit Alkoholen

Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit der sekundären Silane 6–9 in Abhängigkeit von der Art der Base

8.3 mmol Silan werden in der Standardapparatur mit einer Lösung aus 8.3 mmol

Base und 8.3 mmol Methanol in 5 ml THF versetzt und die Gasentwicklung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Quantitative Bestimmung der Mono- und Disilylether aus den sekundären Silanen 6, 8 und 9

Zu 8.3 mmol Silan wird in der Standardapparatur eine Lösung aus 8.3 mmol Base, 8.3 mmol Methanol und Standard in 5 ml THF gespritzt. Im Falle der CsF-Aktivierung werden 2.1 mmol CsF mit dem Silan vorgelegt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch gaschromatographisch vermessen.

Ph₂SiH₂ (**6**): OV 17; 200°C; Standard Biphenyl. MePhSiH₂ (**8**): OV 17; 100°C; Standard Cumol. t-BuPhSiH₂ (**9**): OV 17; 140°C, Standard Tetralin.

Die Ergebnisse zeigt die Tab. 7.

Mit Triethylamin aktivierte präparative Herstellung einiger Monoalkoxysilane aus sekundären Silanen und Alkoholen

Methoxy-diphenylsilan (31) [43]. 30.6 g (0.166 mol) Diphenylsilan (**6**) in 25 ml THF werden mit 16.8 g (0.166 mol) Triethylamin und 5.32 (0.166 mol) Methanol in 25 ml THF unter Wasserkühlung versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird eingedampft und im Ölpumpenvakuum destilliert; das Produkt neigt zur Zersetzung (farblose Flüssigkeit).

Ausb. 90% d.Th., Sdp. 58°C (0.01 Torr) $n_D^{21} = 1.5603$. IR (NaCl): 2130 (SiH); 1430 (SiPh); 1130, 1090 cm⁻¹ (SiOC). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.7 (s, 3H, Me); 5.55 (s, 1H, SiH); 7.45–8.00 (m, 10H, Ph₂Si) (60 MHz).

Isopropoxy-diphenyl-silan (32) [11]. Nach obiger Vorschrift werden mit 9.98 g (0.166 mol) Isopropylalkohol in 90% Ausb. als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp. 70–74°C/0.02 Torr (Lit. 11 Sdp. 110°C/0.1 Torr); $n_D^{21} = 1.5390$. IR (NaCl): 2120 (SiH); 1435 (SiPh); 1125 (SiOC); 1120 (SiPh); 1040, 1025 cm⁻¹ (SiOC). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.25 (d, 6H, CMe₂); 4.2 (quint., 1H, CH); 5.5 (s, 1H, SiH); 7.25–7.85 (m, 10H, Ph₂Si) (60 MHz).

Isopropoxy-(1-naphthyl)-phenylsilan (34). 8.39 g (35.8 mmol) 1-Naphthyl-phenylsilan (**7**) und 4.34 g (35.8 mmol) frisch destilliertes (–)-L-Phenylethylamin werden mit einer Lösung aus 2.15 g (35.8 mmol) Isopropanol in 10 ml Acetonitril versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Die farblose Flüssigkeit zeigt keine optische Drehung. Ausb. 86% d.Th., Sdp. 134/0.01 Torr, $n_D^{26} = 1.5982$. IR (NaCl): 2080 (SiH); 1445 (SiPh); 1205, 1160 (Si-Naphthyl); 1100 cm⁻¹ (SiOC). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.17–1.29 (m, 6H, CMe₂); 4.19 (quint., 1H, CH); 5.79 (s, 1H, SiH); 7.23–8.25 (m, 12H, Naph-PhSi) (90 MHz).

Gef.: C, 78.23; H, 6.89. C₁₉H₂₀OSi (292.5) ber.: C, 78.03; H, 6.89%.

Versuch zum Nachweis einer optischen Induktion

7.78 g (33.2 mmol) 1-Naphthyl-phenylsilan (**7**) werden mit einer Lösung aus 2 g (33.2 mol) Isopropanol und 4.01 g (33.2 mmol) (–)-L-Phenylethylamin in 10 ml Acetonitril versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird eingedampft und das Rohprodukt ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Zum Rohprodukt wird unter Eiskühlung eine Methylgrignardlösung, hergestellt aus 2.43 g (0.1 mol) Magnesium und 5.5 ml (0.1 mol) Methylbromid in 50 ml Ether, zugetropft und über Nacht reagieren gelassen. Nach der Hydrolyse wird das Rohprodukt über eine Säule mit

Silica Woelm 60–200 mit Benzol/Pentan (1/9) chromatographiert. Man erhält Methyl-1-naphthyl-phenylsilan (**35**) als farbloses Öl, das jedoch nicht dreht.

Drei- und vierfach gemischtsubstituierte Silane

Fluor-diphenylsilan (36) [23]. 10 g (41.6 mmol) Isopropoxy-diphenylsilan (**32**) werden in 22 ml Ether im Teflonkolben mit frisch destilliertem BF_3 -Etherat versetzt und über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Borsäureesters bei 5 Torr wird das Fluorid **36** fraktioniert destilliert. Die Reinheit der farblosen Flüssigkeit wird gaschromatographisch überprüft (SE 30, 180°C). Ausb. 80% d.Th., Sdp. 76°C/0.7 Torr; $n_D^{19} = 1.5568$. IR (NaCl): 2185 (SiH); 1430, 1120 (SiPh); 860 cm^{-1} (SiF).

Fluor-(4-nitrophenoxy)-diphenylsilan (37) [23,44]. Eine Lösung bzw. Suspension von 1.60 g (11.5 mmol) *p*-Nitrophenol und 0.2 g (1.3 mmol) CsF in 10 ml Acetonitril wird im Teflonkolben mit 2.33 g (11.5 mmol) Fluor-diphenylsilan (**36**) versetzt und bei Raumtemperatur bis zur beendeten Gasentwicklung gerührt. Man saugt unter N_2 ab, dampft im Teflonkolben bei Raumtemperatur ein und wäscht mit Pentan. Man dekantiert ab und trocknet den Rückstand bei Raumtemperatur. Das blassgelbe Öl zersetzt sich beim Destillieren. Ausb. 66% d.Th. IR (NaCl): 1515, 1495 (NO_2); 1435 (SiPh); 1260 (SiOAr); 1135 (SiPh); 1125, 1110 (SiOC); 855 cm^{-1} (SiF). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.8–8.35 (m, 14H, Ph_2Si , 4- NO_2Ph) (60 MHz).

Gef.: C, 63.92; H, 4.59; N, 4.66. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FNO}_3\text{Si}$ (339.4) ber.: C, 63.70; H, 4.16; N, 4.13%.

Methoxy-(4-nitrophenoxy)-diphenylsilan (38). Eine Lösung von 6.2 g (29 mmol) Methoxy-diphenylsilan (**31**) in 20 ml Acetonitril wird zu 3.2 g (23 mmol) *p*-Nitrophenol und 0.4 g (2,6 mmol) CsF in 20 ml Acetonitril gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Gasentwicklung wird über eine Umkehrfritte abgesaugt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Pentan versetzt, das Gemisch nochmals filtriert und das Filtrat an der Ölpumpe eingedampft; das farblose, zähe Öl zersetzt sich bei der Destillation. Ausb. 87% d.Th. IR (NaCl): 1505, 1490 (NO_2); 1425, 1125 (SiPh); 1110, 1075 cm^{-1} (SiOC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.7 (s, 3H, OMe); 7.00–8.25 (m, 14H, Ph_2Si , *p*- NO_2Ph) (60 MHz).

Gef.: C, 66.30; H, 5.19; N, 4.00. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Si}$ (351.4) ber.: C, 64.94; H, 4.88; N, 3.99%.

Methoxy-(2-dimethylaminoethoxy)-diphenylsilan (39). Die Suspension bzw. Lösung von 6.43 g (30 mmol) Methoxy-diphenylsilan (**31**) und 0.2 g (1.3 mmol) CsF in 10 ml THF wird mit einer Lösung von 2.67 g (30 mmol) Dimethylethanolamin in 10 ml THF unter Wasserkühlung versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird unter N_2 abgesaugt, eingedampft und im Ölpumpenvakuum destilliert (farbloses Öl). Ausb. 69% d.Th., Sdp. 87°C 0.007 Torr $n_D^{18} = 1.5331$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 2.25 (s, 6H, NMe_2); 2.6 (t, 2H, CH_2N); 3.65 (s, 3H, OMe); 4.0 (t, 2H, OCH_2); 7.35–7.95 (m, 10H, Ph_2Si) (60 MHz).

Gef.: C, 67.84; H, 7.95; N, 5.64. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}$ (301.5) ber.: C, 67.73; H, 7.69; N, 4.65%.

Dank

Johann Mathias dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung der Firma Degussa für die Gewährung eines Stipendiums.

Literatur

- 1 L. Horner und R. Gehring, *Phosphorus and Sulfur*, 11 (1981) 157.
- 2 L. Horner, R. Gehring und H. Lindel, *Phosphorus and Sulfur*, 11 (1981) 349.
- 3 L. Horner und R. Gehring, *Phosphorus and Sulfur*, 12 (1982) 295.
- 4 L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur*, 13 (1982) 189.
- 5 L. Horner und H. Lindel, *Phosphorus and Sulfur*, 15 (1983) 1.
- 6 L. Horner und H.-W. Flemming, *Phosphorus and Sulfur*, 19 (1984) 345.
- 7 Vgl. die Zusammenfassung von R.J.P. Corriu und J.J. Moreau, in W. Bartmann and B.M. Trost (Eds.), *Selectivity, a Goal for Synthetic Efficiency*. Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 21.
- 8 B. Marciniak und H. Gulińska, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 1.
- 9 R.J.P. Corriu, G. Dabosi und M. Martineau, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 33.
- 10 R.J.P. Corriu und C. Guerin, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 231.
- 11 R.J.P. Corriu und J.J. Moreau, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 135.
- 12 C. Chuit, R.J.P. Corriu, R. Perz und C. Reye, *Synthesis*, (1982) 981.
- 13 J. Boyer, R.J.P. Corriu und C. Reye, *Tetrahedron*, 37 (1981) 2165.
- 14 K.K. Ogilvie, E.A. Thomson, M.A. Quilliam und J.B. Westmore, *Tetrahedron Lett.*, 33 (1974) 2865.
- 15 P.E. Rakita, L.S. Worsham und J.P. Srebo, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1980) 310.
- 16 (a) J. Hercovici und K. Antonakis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 561; (b) J. Hercovici, M.J. Egron und K. Antonakis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1982) 1967.
- 17 H. Gilman, G.E. Dunn, H. Hartzfeld und A.G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1287.
- 18 I. Omae, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 287.
- 19 J.W. Turley und F.P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4026.
- 20 F.P. Boer, J.J. Flynn und J.W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6973.
- 21 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker und K.W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 22 R.J.P. Corriu, F. Larcher und G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 299.
- 23 G. Schott, P. Schneider und H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 293.
- 24 C. Bieliere, R.J.P. Corriu, A. DeSaxce, F. Larcher und G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 19.
- 25 L. Birkhofer, A. Ritter und H. Roller, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 328; H. Nöth und G. Höllerer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2197.
- 26 P. Tarrant und W.H. Oliver, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1143.
- 27 F.C. Whitmore, E.W. Pietrusza und L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2108.
- 28 R.F. Cunico und L. Bedell, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 4797.
- 29 H. Gilman und R.A. Tomasi, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 223.
- 30 D.M. Doddrell, D.T. Pegg und M.R. Bendall, *J. Magn. Reson.*, 48 (1982) 323.
- 31 R.A. Benkeser, H. Landesman und D.J. Foster, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 648.
- 32 H. Gilman und R.A. Tomasi, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 43.
- 33 R.J.D. Corriu, G. Lanucan und G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 458.
- 34 L.G. Mahone und D.R. Weyenberg, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 231.
- 35 R.M. Knisely, V.A. Fassel und E.E. Conrad, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 651.
- 36 W. Wojnowski und B. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 397 (1973) 91.
- 37 H. Sakurai, K. Miyoshi und Y. Nakadaira, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2671.
- 38 J.W. Pryan, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4730.
- 39 M. Horak, B. Schneider und V. Bazant, *Chem. Abstr.*, 56 (1962) 11089.
- 40 Y.I. Khudobin, N.A. Sergeeva und N.P. Kharitonov, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 407.
- 41 R. Tacke und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, 106 (1973) 1005.
- 42 E.J. Corey und J.W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2647.
- 43 R.J.P. Corriu und J.J. Moreau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 38.
- 44 H. Kelling, P. Schneider und G. Schott, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 301.
- 45 F. Matras und J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1423.