

Trimethylsilylmethoxy-Derivate von C, Si, Ge, Sn

Von G. SCHOTT, H. KELLING, K. UHLE und C. OSTWALD

Rostock, Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität

Inhaltsübersicht. Einige Modellsubstanzen des Typs $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{MR}_3$ [$\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$] wurden dargestellt. Die Bindungsverhältnisse in der Atomgruppe $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{M}$ wurden untersucht anhand von Basizitätsmessungen, sowie von IR- und ^1H -NMR-Spektren.

Trimethylsilylmethoxy Derivatives of C, Si, Ge, Sn

Abstract. Several model substance of the formula $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{MR}_3$ [$\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$] were prepared. The bond type within the atom group $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{M}$ was investigated by measurements of basicity and by i.r. and ^1H -n.m.r. spectra.

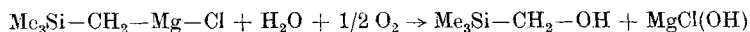
1. Einleitung

Verbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{MR}_3$ [$\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$] waren mit Ausnahme von Trimethylsilylmethoxy-trimethylsilan [$\text{M} = \text{Si}, \text{R} = \text{Me}$] [1] bisher noch nicht bekannt. Sie sind von besonderem Interesse bezüglich des Bindungsverhaltens des Elements M, das in unterschiedlich starkem Maße die freien Elektronenpaare des O beansprucht, die andererseits über eine CH_2 -Brücke in konjugativer Wechselwirkung mit einem Si-Atom stehen. Direkte (p-d) π -Bindungsanteile zwischen O und M und die unter dem Begriff „ β -Effekt“ zusammengefaßten weitreichenden Wechselwirkungen zwischen O und Si (über CH_2) wirken hier gleichzeitig und in Konkurrenz. Sie beeinflussen gemeinsam die Verfügbarkeit der Elektronen des O-Atoms und damit dessen Basizität.

Neben der präparativen Erschließung der genannten Substanzklasse soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag zum Verständnis der erwähnten elektronischen Bindungseffekte leisten.

2. Darstellung der Modellsubstanzen

Der Grundkörper $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ist nicht durch alkalische Hydrolyse von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ erhältlich, da die durch die Cl-Substitution polarisierte Si-C-Bindung hierbei gespalten wird [2]. Die Darstellung kann entweder nach SPETER und DAUBERT [1] auf dem Umwege über $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ und dessen säurekatalysierte Umesterung mit Methanol erfolgen oder aber in Anlehnung an ein neueres Verfahren von EISCH und HUSK [3] durch oxydierende Hydrolyse der Trimethylsilylmethyl-Grignard-Verbindung bei milden Bedingungen (-10°C):



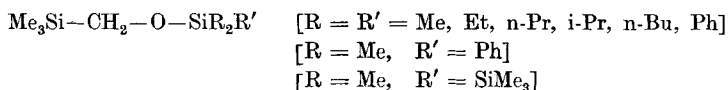
Dieses letztere Verfahren erwies sich, obwohl mit einer ganzen Reihe von Nebenprodukten zu rechnen ist, im ganzen als das günstigste und hat sich gut bewährt (Ausb.: 58%).

Die Verätherung des Trimethylsilyl-methanols mit CR_3 -, SiR_3 -, GeR_3 - bzw. SnR_3 -Gruppen konnte nur nach speziellen, sehr unterschiedlichen Methoden erfolgen:

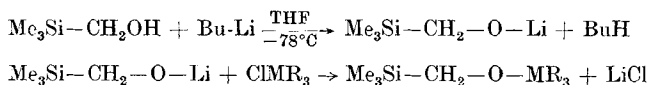
a) C-Verbindungen. Versuche, die Verbindung $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CMe}_3$ aus Trimethylsilylmethanol und t-Butylchlorid in Gegenwart einer tert. Base zu erhalten, mißlangen ebenso wie die säurekatalysierte Verätherung mit t-Butanol.

Hingegen gelang die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ mit Triphenyl-chlor-methan in Gegenwart von Triäthylamin. Das erwünschte Produkt $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})_3$ konnte in guter Ausbeute (82%) erhalten werden. Offenbar ist die verhältnismäßig große Polarität der C-Cl-Bindung im $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Cl}$ eine notwendige Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion. Da das erhaltene Ph_3C -Derivat aber nur mit großer Einschränkung mit den Trialkyl-Element(IV)-Verbindungen verglichen werden kann, ist es nicht mit in die vorliegende Diskussion einbezogen worden. Für diese Zwecke schien die Substanz $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, die aus $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ und Na^+OMe^- nach [4] erhalten werden konnte, wesentlich geeigneter, da die C-H-Bindung ihrem Charakter nach der C-Alkyl-Bindung besser entspricht als die C-Phenyl-Bindung.

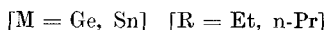
b) Si-Verbindungen. Wesentlich leichter gelang die Synthese der Trimethylsilylmethoxy-Si-Verbindungen. Hier verlief die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ mit $\text{Cl}-\text{SiR}_3$ in Gegenwart von Triäthylamin oder Pyridin als HCl-Acceptor meist ohne besondere Komplikationen. Es konnten folgende Substanzen dargestellt werden:



c) Ge- und Sn-Verbindungen. Beim Versuch, das unter b) genannte und bewährte Syntheseverfahren auch auf entsprechende Sn-Verbindungen anzuwenden, ergaben sich Komplikationen dadurch, daß die entstehenden und verhältnismäßig stabilen Addukte $\text{R}_3\text{SnCl} \cdot 2 \text{NR}_3$ aus dem Reaktionsgemisch ausfallen. Sie können durch Erhitzen zwar in Lösung gebracht werden, jedoch verläuft die Reaktion auch nach mehrstündigem Rückflußkochen nicht im erwünschten Sinne. Aus diesem Grunde wurde zur Synthese der Ge- und Sn-Verbindungen der folgende zweistufige Weg eingeschlagen:



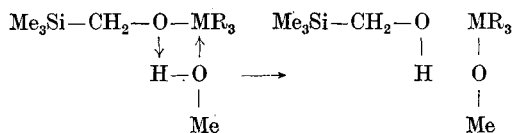
Es wurden dargestellt die Substanzen:



3. Eigenschaften und chemisches Verhalten der Modellsubstanzen

Die in 2. dargestellten Modellsubstanzen sind (außer den phenyl-substituierten) leicht bewegliche, farblose Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch. Sie sind von beachtlicher thermischer Stabilität und bei Normaldruck ohne wesentliche Zersetzung destillierbar. In inerten organischen Medien sind sie sehr gut löslich.

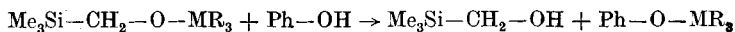
Mit Wasser reagieren die Si-, Ge- und Sn-Derivate zu $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ und $\text{HO}-\text{MR}_3$, letzteres reagiert weiter zu Kondensationsprodukten. Mit Methanol erfolgt die Solvolyse gemäßiger, so daß die Reihenfolge steigender Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{Si} \ll \text{Ge} < \text{Sn}$) leicht erkennbar ist. Da die Elektronegativitäten von Si, Ge und Sn nur geringe Unterschiede aufweisen, ist anzunehmen, daß der Grund für dieses abgestufte Verhalten nicht in der unterschiedlichen Polarität der $(\text{O}-\text{M})\sigma$ -Bindung zu suchen ist, sondern einerseits in der bei Si beträchtlichen $(p-d)\pi$ -Wechselwirkung zwischen O und M (die bei Ge und Sn stark zurückgeht), und zum andern in der zunehmenden Koordinationsfähigkeit der Elemente M gegenüber nukleophilen Reagentien. Die Anlagerung des Methanols bzw. des MeO^- -Ions dürfte dabei der kinetisch bestimmende Reaktionsschritt sein:



4. Basizitäts-Bestimmungen

Die Basizität eines O-Atoms in einer bestimmten Verbindung kann in bekannter Weise durch die Wechselwirkung der Modellsubstanz mit einem Protonen-Donator IR-spektroskopisch untersucht werden. Die Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ der OH-Bande des Donators nach niedrigeren Wellenzahlen ist ein Maß für die Stärke der gegenseitigen H-Brücken-Wechselwirkung und damit indirekt auch für die Acceptor-Eigenschaften (Basizität) des O-Atoms.

Als Donator-Komponente wurde zunächst Phenol eingesetzt, es war jedoch für die Sn-Verbindungen nicht verwendbar, da eine Umätherung



stattfand, wie im IR-Spektrum durch Auftreten der OH-Bande des Trimethylsilyl-methanols erkennbar war. Eine ähnliche Umsetzung deutete sich auch bei den Ge-Verbindungen an, sie ergab jedoch bei genügend schneller Ausführung der Messung keine wesentliche Beeinträchtigung.

Noch schneller verlief die Umätherung sowohl bei den Sn-, als auch bei den Ge-Verbindungen mit Methanol. Als ein für alle Verbindungen geeigneter Donator wurde deshalb schließlich das Trimethylsilyl-methanol selbst eingesetzt, da hier die Möglichkeit einer Umätherung prinzipiell entfällt. Die Donatorstärke des $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ist der des Methanols etwa vergleichbar.

Die Ergebnisse der Basizitäts-Messungen sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1 Wellenzahldifferenzen $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) als Maß für die Basizität gegen Phenol (0,03 m) [Spalte A] oder $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (0,02 m) [Spalte B] in CCl_4

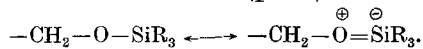
Nr.	MR_3	[A]	[B]
Modellsubstanzen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{MR}_3$			
I	CH_3	280	131
II	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	291	137
III	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	282	137
IV	$\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$	252	138
V	$\text{Si}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	232	
VI	$\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	251	141
VII	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	282	138
VIII	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	303	138
IX	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	439	226
X	$\text{Ge}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$	439	225
XI	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$		289
XII	$\text{Sn}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$		309
Modellsubstanzen $\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{MR}_3$			
XIII	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	263	
XIV	$\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	231	

Hieraus ist besonders anhand der Meßreihe B in deutlicher Weise eine Basizitätsabstufung in der Reihenfolge $[\text{C} < \text{Si} \ll \text{Ge} \ll \text{Sn}]$ erkennbar, ein Einfluß der an M gebundenen Substituenten R tritt dagegen nur in geringem Maße in Erscheinung. Der Meßwert für (I) ist dabei allerdings — wie schon oben dargelegt — nur begrenzt vergleichbar, für Substanzen der Formel $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CR}_3$ (die nicht hergestellt werden konnten) würden allerdings höhere Werte zu erwarten sein, so daß die obige Abstufungsreihe bezüglich der Rangfolge $\text{C}-\text{Si}$ nicht ganz sicher ist.

Weiterhin geht aus den Ergebnissen hervor:

a) ein unerwartet geringer Unterschied zwischen den analogen C- und Si-Verbindungen und

b) eine sehr starke Basizitätszunahme in der Reihe $\text{Si} \ll \text{Ge} \ll \text{Sn}$. Beide Effekte können nicht mit einfachen induktiven Effekten erläutert und mit den Elektronegativitäten der betrachteten Elemente in Übereinstimmung gebracht werden. Der Befund a) ist ein deutlicher Hinweis auf die Reduzierung der Elektrophilie am O-Atom durch $(\text{p}-\text{d})\pi$ -Wechselwirkung mit dem Si-Atom:



Befund b) ist sowohl durch die erfahrungsgemäß für die $\text{Ge}-\text{O}$ - und $\text{Sn}-\text{O}$ -Bindung wesentlich geringere $(\text{p}-\text{d})\pi$ -Wechselwirkung, als auch durch die schon in Abschn. 3 geäußerte Ansicht über die nukleophile Anlagerung des O-Atoms der zur Messung benutzten Protonen-Donatoren an das M-Atom der Modellschubstanz zu deuten, denn durch die Addition wird das Proton gelockert und damit die Wechselwirkung mit dem auf Basizität zu testenden O-Atom verstärkt.

Aus dem Vergleich der Meßreihen A und B ergibt sich, daß Phenol ein wirksamerer Protonen-Donator ist als das Trimethylsilyl-methanol, es ist letzterem also vorzuziehen, sofern nicht — wie dies hier der Fall war — solvolytische Stö-

rungen vermieden werden sollen. Es werden mit Phenol nicht nur größere $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte gemessen, sondern der Einfluß der R-Substituenten am M tritt demzufolge auch deutlicher in Erscheinung. Ein Vergleich der Substanzen II—VI läßt erkennen, daß dabei nicht nur die ohnehin geringen induktiven Unterschiede der verschiedenen Alkyl-Gruppen, sondern auch deren sterische Effekte entscheidend wirksam sind. Basizitätsmessungen durch Wechselwirkung mit Protonen-Donatoren sind also nicht immer ein eindeutiges Kriterium für die Elektronendichte und Basizität eines Atoms, sondern schließen Probleme der sterischen Hinderung mit ein.

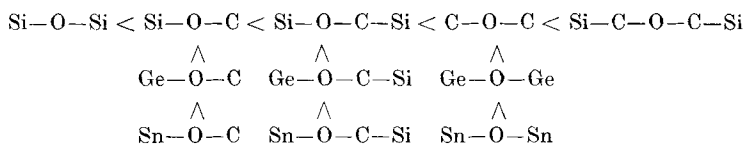
Der Vergleich der Substanz VII mit II—VI bestätigt die Erfahrung, daß eine Phenyl-Gruppe gegenüber einem direkt gebundenen Si-Atom einen relativ starken +M-Effekt ausübt, der den —I-Effekt sogar übertreffen kann, insbesondere wenn dies durch den Elektronensog des benachbarten O-Atoms unterstützt wird.

Von speziellem Interesse dürfte die recht erhebliche Basizität des O-Atoms in Substanz VIII, einem Disilanyl-Derivat, sein. Hiermit bestätigt sich sowohl der +-Effekt der SiR_3 -Gruppe, als auch — als Einheit gesehen — derjenige der Si_2R_5 -Gruppe.

Für Vergleichszwecke seien noch die beiden Neopentyl-Derivate XIII und XIV in die Betrachtungen einbezogen:

Ihr Vergleich mit II und VI zeigt die Erhöhung der Basizität beim Ersatz von $\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ durch $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-$, wie dies bei der Betrachtung rein induktiver Substituentenwirkung zu erwarten ist. Ein markanter β -Effekt im Sinne einer rückbindenden Wechselwirkung zwischen O und Si, wie er bei vergleichenden Untersuchungen von Verbindungen mit $\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - und $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Gruppierungen gefunden wurde [5, 6], ist also an den vorliegenden Beispielen nicht zu erkennen. Es mag dies aber darin begründet sein, daß in der Gruppierung $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ die freien Elektronenpaare des O-Atoms schon durch das benachbarte Si-Atom so stark für $(p-d)\pi$ -Wechselwirkungen beansprucht werden, daß sie für die Wechselwirkung mit der CH_2-Si -Gruppe im Sinne eines β -Effektes nicht mehr verfügbar sind. Des weiteren darf auch nicht außer Acht gelassen werden, daß durch die Wechselwirkung mit dem Protonen-Donator (also durch die Messung) eine Beanspruchung der O-Elektronen herbeigeführt wird, die auf Kosten der im ungestörten Molekül evtl. noch vorhandenen β -Konjugation erfolgt. Ein Nachweis der letzteren ist nach der vorliegenden Meßmethode also sicher nicht mit größerer Empfindlichkeit zu erwarten.

Die vorliegenden Basizitäts-Messungen gestatten es, die Silylmethoxy-Verbindungen wie folgt in die Reihe schon bekannter Basizitäts-Abstufungen einzuordnen:



Ausgehend von Äther ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) als Vergleichsnorm bewähren sich die einfachen Orientierungsregeln:

1. Ersatz eines α -C-Atoms durch Si erniedrigt die Basizität,
2. Ersatz eines β -C-Atoms durch Si erhöht die Basizität (um einen geringeren Betrag),
3. Ersatz eines Si-Atoms durch Ge oder Sn erhöht die Basizität.

5. IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Daten

Als charakteristische Daten für die $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{M}$ -Gruppierung sind in Tab. 2 die Bandenlage der Valenzschwingung ($\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}-(\text{M})}$), sowie die chemische Verschiebung (δ_{CH_2}) und für einige Substanzen die $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplungskonstante ($J(^{13}\text{C}-\text{H})$) der CH_2 -Protonen aufgeführt.

Die $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}-(\text{M})}$ -Bande im Bereich $1015-1070\text{ cm}^{-1}$ hat für $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ nach neueren Ergebnissen an Alkoxysilanen [7] wahrscheinlich überwiegend $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}}$ -Charakter, während es sich bei $\text{M} = \text{C}$ mehr um eine $\tilde{\nu}_{\text{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})}$ handeln dürfte, die damit nur bedingt mit den übrigen vergleichbar ist. Eine im Bereich unter 800 cm^{-1} zu erwartende stärker $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{M}}$ -charakteristische Bande konnte nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, da sie bei geringerer Intensität durch eine Anzahl weiterer Banden — insbesondere ρ_{CH_2} — überlagert wird.

Tabelle 2 Bandenlage der $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}-(\text{M})}$ im IR-Spektrum sowie chemische Verschiebung und $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten der Modellsubstanzen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{MR}_3$

Nr.	MR_3	$\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}-(\text{M})}$ cm^{-1}	$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{a)}$ ppm	$J(^{13}\text{C}-\text{H})$ Hz
I	CH_3	(1110) ^{b)}	2,96	128,6
II	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1066	3,15	129,6
III	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1070	3,12	
IV	$\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	1062	3,08	
VI	$\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	1069	3,17	
VII	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	1061	3,17	
VIII	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1061	3,05	
IX	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1037	3,10	
X	$\text{Ge}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	1033	3,13	127,2
XI	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1015	3,36	
XII	$\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	1020	3,37	126,3

a) gegen HMDS als Standard b) $\tilde{\nu}_{\text{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})}$

Für die $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}-(\text{M})}$ ergibt sich in Abhängigkeit von M folgende Abstufung der Wellenzahlen: $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Dies wäre bei Annahme noch vorhandener $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{M}}$ -Anteile allein durch die größer werdenden Massen von M erklärbar. Im Falle stark überwiegenden oder ausschließlichen $\tilde{\nu}_{\text{O}-\text{M}}$ -Charakters wäre eine Interpretation dieser Abstufung durch eine Veränderung der Orbitalhybridisierung am O von etwa sp^2 (bei $\text{O}-\text{Si}$) nach sp^3 (bei $\text{O}-\text{Sn}$) möglich auf Grund der abnehmenden $(\text{p}-\text{d})\pi$ -Wechselwirkung, was in Übereinstimmung der Interpretation der Basizitäten steht.

Die chemischen Verschiebungen der CH_2 -Protonen-Signale haben auf Grund ihrer komplexen Ursachen — insbesondere der schwer abschätzbaren Anisotropieeffekte — vorwiegend analytische Bedeutung. Es ergibt sich in Abhängigkeit von M folgende Reihenfolge der δ -Werte: $\text{C} < \text{Si} \approx \text{Ge} < \text{Sn}$. Bemerkenswert ist demgegenüber die Abstufung, die sich bei den ^{13}C -Kopplungskonstanten ergibt: $\text{C} < \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Wenn man annimmt, daß die $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ dem s-Charakter der die $\text{C}-\text{H}$ -Bindung knüpfenden C-Orbitale proportional sind [8] und daß dieser s-Charakter nach dem Prinzip maximaler Orbital-Überlappung mit zu-

nehmender Elektronegativität der übrigen Substituenten am C steigt [9], ergibt sich aus den Meßwerten für $M = \text{Si}$ eine größere Elektronegativität der $\text{O}-\text{MR}_3$ -Gruppe als für $M = \text{C}$. Dies ist in Übereinstimmung mit den Basizitätswerten durch starke $(p-d)\pi$ -Bindungsanteile in der $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung zu erklären. Ebenso ist die deutliche Abnahme der $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ bei $M = \text{Ge}, \text{Sn}$ bei etwa vergleichbaren Elektronegativitäten von Si, Ge und Sn ein weiteres Argument für die Abnahme der $(p-d)\pi$ -Wechselwirkung bei den schwereren IVb-Elementen.

6. Experimentelle Angaben

Darstellung der Modellsubstanzen (Detailangaben sind der Dissertation [10] zu entnehmen):

a) Trimethylsilyl-methanol, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Zu 24 g Magnesium — überschichtet mit 150 ml Äther werden unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 2 Stunden 122 g $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (gelöst in 300 ml Äther) getropft. Nach einer weiteren Stunde, in der das Rühren fortgesetzt wird, wird die Reaktionsmischung auf -10°C gekühlt und ein langsamer O_2 -Strom eingeleitet, wobei ein weißer Niederschlag auftritt. Nach mehrstündigem Einleiten und sehr langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die ätherische Suspension mit NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und die wäßrige Phase 2 mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-Lösungen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend über eine Stahlwendelkolonne (20 cm) destilliert. Fraktion 121–122°C entspricht dem Endprodukt.

b) Trimethylsilylmethoxy-triphenylmethan, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})_3$. 10,4 g $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ und 10,1 g $\text{N}(\text{Et})_3$ in 100 ml Benzol werden mit 278 g $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Cl}$ (gelöst in 100 ml Benzol) versetzt. Nach 8-stündigem Rückflußkochen wird das ausgeschiedene $[\text{NH}(\text{Et})_3]\text{Cl}$ abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das verbleibende Öl wird in Petroläther (Sdp. 30–60°C) gelöst und durch langsames Abkühlen ein kristallines Produkt abgeschieden (vorwiegend $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Cl}$). Der größere Teil des Endproduktes verbleibt hierbei in der Lösung, aus der es durch Einengen und Umkristallisieren aus Äthanol zu gewinnen ist. (DC-chromatographischer Reinheitstest).

c) Trimethylsilylmethoxy-methan, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Me}$. Darstellung nach [4].

d) Trimethylsilylmethoxy-triorganosilane, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiR}_3$. Zu Trimethylsilyl-methanol (gelöst in Petroläther Sdp. 30–60°C) und Triäthylamin werden unter Rühren und Kühlung langsam äquimolare Mengen des Triorgano-chlor-silans gegeben und dann unter Rückfluß 2 Stdn. erhitzt. Der Niederschlag von $[\text{NH}(\text{Et})_3]\text{Cl}$ wird abgesaugt, Reste davon aus der Reaktionslösung mehrmals kurz mit Eiswasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird über Stahlwendel-Kolonne destilliert.

e) Trimethylsilylmethoxy-triorganogermane, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{GeR}_3$; Trimethylsilylmethoxy-triorganostannane, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SnR}_3$. Bei diesen Operationen ist in besonders sorgfältiger Weise der Ausschluß von Feuchtigkeit zu gewährleisten. Die Apparatur wird vor und bei Durchführung der Arbeiten mit Argon gespült. Das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) wird durch 2-maliges Destillieren über Natrium und nach dem Ketyl-Verfahren entwässert.

Zu einer Lösung von 10,4 g $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{OH}$ in 250 ml THF werden bei -78°C 6,4 g Butyl-Li (gelöst in 70 ml THF) unter starkem Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und dann 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die gelbbraune Lösung hellt sich dabei auf. Zu diesem Reaktionsgemisch werden sodann 0,1 Mol Triorgano-chlor-german (bzw. -stannan) (gelöst in 100 ml Heptan) wiederum unter Rühren und Kühlung zugetropft. Dann wird der Ansatz etwa 16 Stdn. am Rückfluß gekocht, das THF abdestilliert und das ausgeschiedene LiCl unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum über eine Stahlwendel-Kolonne destilliert.

Die wichtigsten analytischen Daten der dargestellten Substanzen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Analytische Daten

Nr.	MR ₃	Ausb. %	Sdp. °C/(Torr)	C % gef. (ber.)	H % gef. (ber.)
Modellsubstanzen Me ₃ Si—CH ₂ —O—MR ₃					
O	H	58	121—122 (760)	46,4 (46,10)	11,4 (11,60)
I	CH ₃	70	84/(760)	a)	a)
II	Si(CH ₃) ₃	85	132/(760)	47,7 (47,66)	11,2 (11,43)
III	Si(C ₂ H ₅) ₃	78	90/ (20)	55,2 (54,98)	11,9 (11,98)
IV	Si(n-C ₄ H ₉) ₃	70	110/ (11)	59,6 (59,92)	12,1 (12,38)
V	Si(i-C ₃ H ₇) ₃	56	78/ (9)	59,6 (59,92)	12,1 (12,38)
VI	Si(n-C ₄ H ₉) ₃	60	129/ (8)	63,0 (63,50)	12,5 (12,65)
VII	Si(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)	75	72/ (2)	60,5 (60,43)	9,4 (9,31)
VIII	Si(CH ₃) ₂ —Si(CH ₃) ₃	70	90/ (59)	46,1 (46,09)	11,3 (11,17)
IX	Ge(C ₂ H ₅) ₃	52	103/ (22)	a)	a)
X	Ge(n-C ₃ H ₇) ₃	43	85/ (1,5)	a)	a)
XI	Su(C ₂ H ₅) ₃	23	113/ (22)	a)	a)
XII	Su(n-C ₃ H ₇) ₃	31	85/ (1)	a)	a)
Modellsubstanzen Me ₃ C—CH ₂ —O—MR ₃					
XIII	Si(CH ₃) ₃	53	123/(760)	59,8 (59,93)	12,2 (12,57)
XIV	Si(n-C ₄ H ₉) ₃	50	93/ (3)	70,7 (71,25)	13,0 (13,06)

a) Diese Substanzen wurden nur aus den NMR-Daten identifiziert.

Literatur

- [1] J. L. SPEIER u. B. F. DAUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1117 (1948).
- [2] G. FRITZ, J. GROBE u. D. KSINSIK, *Z. anorg. allg. Chem.* **302**, 175 (1959).
- [3] J. EISCH u. G. R. HUSK, *J. Org. Chem.* **29**, 254 (1964).
- [4] J. L. SPEIER, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 4142 (1948).
- [5] J. T. WANG u. C. H. VAN DYKE, *Inorg. Chem.* **6**, 1741 (1967).
- [6] E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE u. S. P. TYFIELD, *J. Chem. Soc.* **1967**, 554.
- [7] A. MARCHAND u. M. T. FOREL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 72.
- [8] J. W. EMSLEY, J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1, S. 191, Pergamon Press, Oxford 1967.
- [9] H. A. BENT, *Chem. Reviews* **61**, 275 (1961).
- [10] C. OSTWALD, Dissert. Univ. Rostock 1976.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. SCHOTT, Doz. Dr. H. KELLING und Dr. K. UHLE, Sektion Chemie d. Wilhelm-Pieck-Univ., DDR-25 Rostock, Buchbinderstr. 9;
Dr. C. OSTWALD, DDR-253 Rostock-Warnemünde, Seestr. 8