Journal of Organometallic Chemistry, 311 (1986) C1–C4
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Preliminary communication

THERMOLYSE VON (α-BROM-α-METHOXYMETHYL)SILANEN

U. SCHUBERT*, CH. STEIB,

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

und K. WEISS

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität, Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

(Eingegangen den 20. Juni 1986)

Summary

When heated to 110°C, $Ph_3Si–CBr_2OMe$ (**2**) decomposes quantitatively to Ph_3SiBr, CO and MeBr. Formation of the intermediate bromo(methoxy)carbene is assumed. In contrast, thermolysis of $Ph_3Si–CHBrOMe$ (**1**) at 150°C, yields a mixture of products, the main component being $Ph_2(MeO)Si–CHBrPh$ (**3**).

Beim Erhitzen von α-Alkoxyalkylsilanen, $R_3Si–CR'_2OR''$ wurden bisher drei unterschiedliche Reaktionsweisen beobachtet: Während $Ph_3Si–CMe(OMe)_2$ Methanol unter Bildung von $Ph_3Si(MeO)C{=}CH_2$ abspaltet, zerfällt $Ph_3Si–CPh(OMe)_2$ unter Carben-Freisetzung nach Gl. 1 [1].

$$Ph_3Si–CPh(OMe)_2 \rightarrow Ph_3SiOMe + Ph–\bar{C}–OMe \qquad (1)$$

Ein zu Gl. 1 analoges Thermolyseverhalten zeigen auch $Ph_2MeSi–CPh_2OMe$ [1], $(MeO)_3Si–CH(OMe)_2$ [2], $Me_2C{=}C(SiMe_3)OSiMe_3$ [3] und $(Me_3Si)_2C(R)OH$ [4]. Neben diesen Zerfallsreaktionen wurden als dritte Reaktionsmöglichkeit auch Umlagerungen beobachtet, bei denen der R_3Si-Rest und die ans Sauerstoffatom gebundene Gruppe (R″) ausgetauscht werden. Ein von Reetz et al. gefundenes Beispiel ist in Gl. 2 wiedergegeben [5] (Ar = Aryl).

$$Ar_2C\begin{cases} SiMe_3 \\ OCH_2Ph \end{cases} \rightarrow Ar_2C\begin{cases} CH_2Ph \\ OSiMe_3 \end{cases} \qquad (2)$$

Bei der Thermolyse von $(Ph_2MeSi)_2C(OEt)_2$ konnten wir als Hauptprodukte 3-Pentanon und $(Ph_2MeSi)_2O$ nachweisen, für deren Bildung wir eine primäre Umlagerung analog Gl. 2 zu $Ph_2MeSiC(OEt)(OSiMePh_2)Et$ und anschliessenden Zerfall nach Gl. 1 annehmen [6].

Ein völlig unterschiedliches Verhalten zeigen α-Halogenalkylsilane. Brook et al. fanden, dass beim Erhitzen von $R_3Si–CHXR'$ bzw. $R_3Si–CPh_2Br$ die Substituenten

0022-328X/86/$03.50 © 1986 Elsevier Sequoia S.A.

X und R nach Gl. 3 ausgetauscht werden [7] (eine ähnliche Umlagerung siehe Ref. 8).

$$R_3Si-\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R' \rightarrow R_2XSi-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R' \qquad (3)$$

(X = F, Cl, Br, OTos, OAc)

Besonders interessant ist dabei der Unterschied zwischen $Ph_2MeSi-CPh_2OMe$ (Zerfall analog Gl. 1 [1]) und $Ph_3Si-CPh_2Br$ (Umlagerung analog Gl. 3 [7]).

Das unterschiedliche Verhalten von α-Alkoxy- und α-Halogenalkylsilanen hat uns zur Untersuchung von Verbindungen veranlasst, die beide Substituenten am gleichen Kohlenstoffatom enthalten. (α-Brom-α-methoxymethyl)triphenylsilan (**1**) ist durch Umsetzung äquimolarer Mengen an Brom und Methoxymethyltriphenylsilan in CCl_4 leicht zugänglich (Gl. 4). Zwei Äquivalente Brom ergeben das Dibrom-Derivat **2** (Gl. 4); ein Überschuss an Brom spaltet die Si–C-Bindung unter Bildung von Ph_3SiBr.

$$Ph_3Si-CH_2OMe \xrightarrow[-HBr]{+Br_2} \underset{(1)}{Ph_3Si-CHBrOMe} \xrightarrow[-HBr]{+Br_2} \underset{(2)}{Ph_3Si-CBr_2OMe} \qquad (4)$$

2 zerfällt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (98°C) quantitativ in Bromtriphenylsilan, Methylbromid und Kohlenmonoxid (Gl. 5). Ph_3SiBr wurde durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe, MeBr und CO durch Differential Scanning Calorimetrie, gekoppelt mit Quadrupol Massenspektroskopie nachgewiesen.

$$\mathbf{2} \rightarrow Ph_3SiBr + [Br-\bar{C}-OMe] \rightarrow Ph_3SiBr + CO + MeBr \qquad (5)$$

In Analogie zur thermischen Zersetzung von 3-Chloro-3-methoxydiazirin, bei der die in Abwesenheit von Abfangreagentien als Hauptprodukte entstehenden Verbindungen CO und Methylchlorid dem heterolytischen Zerfall von Chlor(methoxy)carben zugeschrieben werden [9], nehmen wir auch bei der Thermolyse von **2** die primäre Bildung von Brom(methoxy)carben an. Zerfall von Alkoxycarbenen unter CO-Eliminierung ist auch an anderen Beispielen beobachtet worden [10].

Im Gegensatz zur Thermolyse von **2**, die quantitativ nach Gl. 5 erfolgt, erhält man beim Erhitzen von **1** über seinen Schmelzpunkt (115°C) ein sehr komplexes Gemisch mehrerer Verbindungen. Hauptprodukt (in 17% Ausbeute isoliert) ist **3**, welches durch Platzwechsel des MeO- und eines Phenylsubstituenten aus **1** gebildet wird (Gl. 6).

$$\mathbf{1} \rightarrow \underset{\displaystyle OMe}{\overset{\displaystyle Ph_2Si-CHBrPh}{\underset{|}{\overset{|}{}}}} + PhCHO + \ldots \qquad (6)$$

(3)

Diese Umlagerung entspricht der thermisch induzierten Reaktion von α-Halogenalkylsilanen (Gl. 3), ist aber für α-Alkoxyalkylsilane ungewöhnlich. Dass bei der Thermolyse von **1** konkurrierend zum Ph/MeO-Platzwechsel auch Ph/Br-Austausch stattfindet, lässt sich nur aufgrund eines indirekten Hinweises vermuten: wir konnten zwar im Thermolysegemisch $Ph_2BrSi-CH(OMe)Ph$ nicht beobachten,

es war aber IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch, gaschromatographisch und durch seinen Geruch eindeutig Benzaldehyd nachzuweisen. Da der Phenylrest nur aus der Ph_3Si-Gruppe stammen kann, muss Si/C-Wanderung eines Phenylrestes ein Teilschritt der Bildung von Benzaldehyd sein. Neben einigen noch unidentifizierten Verbindungen konnten wir im Thermolysegemisch von **1** Spuren von Ph_3SiOMe, Ph_3SiOH, Ph_3SiH, CO und Br_2 nachweisen.

Während also das Dibrom-Derivat **2** beim Erhitzen ausschliesslich in Ph_3SiBr und Brom(methoxy)carben bzw. dessen Folgeprodukte zerfällt, dominieren beim Monobrom-Derivat **1** unter gleichen Bedingungen Umlagerungsreaktionen. Dem dramatischen Unterschied im Thermolyseverhalten der Verbindungen **1** und **2** können wir uns noch nicht erklären.

Experimentelles

Ph_3Si–CHBrOMe (1). Eine Lösung von 1.62 g (5.3 mmol) Ph_3Si–CH_2OMe [11] in 40 ml CCl_4 wird tropfenweise mit 0.27 ml (5.3 mmol) Br_2 in 20 ml CCl_4 versetzt, so dass sich jeder Tropfen entfärbt. Anschliessend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, von wenig Ungelöstem abfiltriert und bei −30°C auskristallisiert. Farbl. Feststoff; Ausb. 1.23 g (61%). Fp. 115°C (Zers.). Gef.: C, 62.74; H, 4.91. $C_{20}H_{19}BrOSi$ (383.37) ber.: C. 62.66; H, 5.00%. ^{1}H-NMR (CCl_4, rel. int. TMS) δ 7.8–7.3 (m,15H,Ph), 6.2 (s,1H,CH), 3.6 (s,3H,OCH_3). Massenspektrum (70 eV) *m/e* 384 (0.04%, M^+ rel. ^{81}Br), 369 (1.2, $M-CH_3$), 303 (18.3, $M-Br$), 276 (16.8, Ph_3SiOH), 259 (100, Ph_3Si), 213 (23.4, Ph_2SiOMe).

Ph_3Si–CBr_2OMe (2). Zu einer Lösung von 0.80 g (2.6 mmol) Ph_3Si–CH_2OMe [11] in 25 ml CCl_4 wird eine Lösung von 0.27 ml (5.3 mmol) Br_2 in 20 ml CCl_4 getropft. Aufarbeitung wie oben. Farbloser Feststoff, Ausb. 0.88 g (73%). Fp. 98°C (Zers.). Gef.: C, 52.19; H, 3.81. $C_{20}H_{18}Br_2OSi$ (462.27) ber.: C, 51.96; H, 3.93%. ^{1}H-NMR (CCl_4, rel. int. TMS) δ 8.0–7.3 (m,15H,Ph), 3.9 (s,3H,OCH_3).

Thermolyse von 2. **2** wird in einem Schlenkrohr mit angeschlossenem Überdruckventil 30 min. auf ca. 110°C erhitzt. Nach Abkühlen kann im festen Rückstand nur Ph_3SiBr nachgewiesen werden. Analyse der gasförmigen Produkte erfolgte an einem Kalorimeter DSC 111 der Fa. Seteram mit gekoppeltem Massenspektrometer OMG 101 der Fa. Balzers.

Thermolyse von 1. 0.87 g (2.3 mmol) **1** wurden in einem geschlossenen Schlenkrohr bei leichtem Unterdruck 12 h auf 150°C erhitzt. Dabei wurden die flüchtigen Produkte an einen auf −196°C gekühlten Finger kondensiert und anschliessend gaschromatographisch (Quarzkapillarsäule PB OV 210/Q), sowie IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Als eine der beiden Komponenten konnte Benzaldehyd durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert werden. Das Gaschromatogramm des öligen Rückstandes zeigte 10 Peaks unterschiedlicher Intensitäten. Der ölige Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, von Ungelöstem filtriert und bei −30°C kristallisiert. Dabei fallen 0.15 g (17% Ausb.) von **3** als farbloser Feststoff aus. Fp. 61°C. Gef.: C, 62.97; H, 5.09. $C_{20}H_{19}BrOSi$ (383.37) ber.: C, 62.66; H, 5.00%. ^{1}H-NMR (CCl_4, rel. int. TMS) δ 7.85–7.35 (m,10H,Si–Ph), 7.3 (s,5H,C–Ph), 4.8 (s,1H,CH), 3.65 (s,3H,OCH_3). Massenspektrum (70 eV): *m/e* 384 (0.04%, M^+ rel. ^{81}Br), 303 (1.1, $M-Br$), 213 (100, Ph_2SiOMe), 183 (83.5, Ph_2Si). IR (CCl_4, CaF_2-Küvetten) ν(Si–O–Me) 2839(m), 1188(s), 1109(vs), 1082(vs) cm^{-1}.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden und Frau Elke Walther für tatkräftige Mithilfe.

Literatur

1 A.G. Brook und P.J. Dillon, Can. J. Chem., 47 (1969) 4347.
2 W.H. Atwell, D.R. Weyenberg und J.G. Uhlmann, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 2025.
3 P. Stang und D.P. Fox, J. Org. Chem., 42 (1977) 1667.
4 A. Sekiguchi und W. Ando, J. Org. Chem., 45 (1980) 5286.
5 M.T. Reetz und M. Kliment, Tetrahedron Lett., (1975) 797; M.T. Reetz, M. Kliment und N. Greif, Chem. Ber., 111 (1978) 1083; M.T. Reetz, N. Greif und M. Kliment, ibid., 111 (1978) 1095.
6 U. Schubert und H. Wagner, unveröffentlicht.
7 A.R. Bassindale, A.G. Brook, F.G. Jones und J.M. Lennon, Can. J. Chem., 53 (1975) 332.
8 U. Schubert, Ch. Steib und S. Amberg, Chem. Ber., 118 (1985) 4774.
9 N.P. Smith und I.D.R. Stevens, Tetrahedron Lett., (1978) 1931; N.P. Smith und I.D.R. Stevens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, (1979) 213; vgl. auch M.A. Kesselmayer und R.S. Sheridan, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 99.
10 R.J. Crawford und R. Raap, Proc. Chem. Soc. (London), (1963) 370; R.M. McDonald und R.A. Krueger, J. Org. Chem., 31 (1966) 488; A.M. Foster und W.C. Agosta, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 5777.
11 J.M. Bellama und L.A. Harmon, Inorg. Chem., 17 (1978) 482.