

*Journal of Organometallic Chemistry*, 186 (1980) 193–205  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## CARBANIONEN-UMLAGERUNGEN DURCH INTRAMOLEKULARE 1,ω-PROTONVERSCHIEBUNG

### II \*. ZUR REAKTIONSWEISE VON 3-, 4- UND 5-LITHIOALKYL-TRIMETHYLSILANEN

ADALBERT MAERCKER \*, MECHTHILD ECKERS und MICHAEL PASSLACK

*Gesamthochschule Siegen, Organische Chemie, D-5900 Siegen 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. August 1979)

#### Summary

ω-Lithioalkyltrimethylsilanes, prepared from ω-bromoalkyltrimethylsilanes and lithium metal, are fairly stable in diethyl ether as solvent. Upon addition of tetrahydrofuran, however, rearrangements take place, the modes of which are strongly dependent on the number of methylene groups between the lithium and the silicon atoms.

With 3-lithiopropyltrimethylsilane an intramolecular 1,5-proton shift with the formation of lithiomethyldimethylpropylsilane is observed. With 4-lithiobutyltrimethylsilane on the other hand, ring closure to 1,1-dimethylsilacyclopentane takes place, whereby methyllithium is formed by intramolecular nucleophilic attack on silicon. 5-Lithiopentyltrimethylsilane finally shows ring closure as well as 1,7-proton shift, the ratio depending on the polarity of the solvent.

#### Zusammenfassung

ω-Lithioalkyl-trimethylsilane, aus ω-Bromalkyl-trimethylsilanen und metallischem Lithium dargestellt, sind in Diethylether als Lösungsmittel relativ stabil. Bei Zugabe von Tetrahydrofuran erfolgen jedoch Umlagerungen, wobei die Anzahl der Methylengruppen zwischen dem Lithium und dem Silicium bestimmend ist für die Art der Umlagerung.

Beim 3-Lithiopropyl-trimethyl-silan beobachtet man eine intramolekulare 1,5-Protonverschiebung unter Bildung von Lithiomethyldimethyl-propyl-silan. Mit 4-Lithiobutyl-trimethyl-silan erfolgt dagegen Ringschluss zum 1,1-Dimethyl-silacyclopentan, wobei durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff

\* Teil I siehe Lit. 1. Auszugsweise vorgetragen auf dem "5th International Symposium on Organosilicon Chemistry" in Karlsruhe 1978, vgl. Abstracts of Papers S. 44.

am Silicium Methyllithium freigesetzt wird. 5-Lithiopentyl-trimethylsilan zeigt schliesslich sowohl Ringschluss als auch 1,7-Protonverschiebung, wobei das Verhältnis von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist.

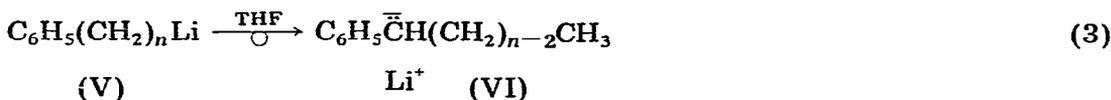
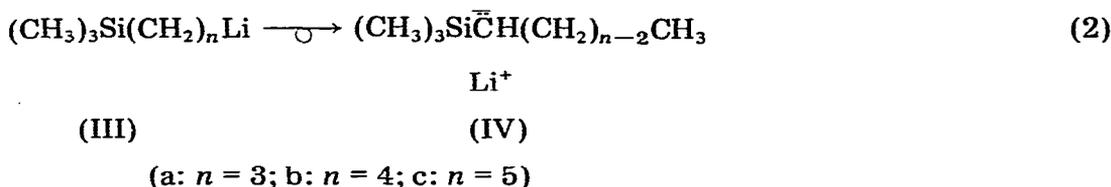
## Ergebnisse

Tetramethyl-silan (TMS, I) wird bekanntlich schon bei Raumtemperatur von Butyllithium metalliert (Gl. 1), doch liegen die Ausbeuten selbst in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) nach 4 Tagen nur bei 40% [2]. Dennoch konnten wir bei Verwendung von TMS als internem



Standard in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren etherischer Alkylolithiumverbindungen stets das Methylensignal von Lithiomethyl-trimethyl-silan (II) bei  $\delta -2.1$  ppm beobachten [3]. Methylsilane werden demnach auch in Abwesenheit von TMEDA langsam von lithiumorganischen Verbindungen angegriffen, was auf den carbanionenstabilisierenden Effekt der  $\alpha$ -Silylgruppe zurückgeführt werden muss.

Es war nun von Interesse, mit der Synthese von Lithioalkyl-trimethyl-silanen (III) eine Trimethylsilylgruppe direkt mit einer Alkylolithiumverbindung zu verknüpfen, so dass die Möglichkeit zu intramolekularen Ummetallierungen gegeben war (Gl. 2). Solche intramolekulare  $1,\omega$ -Protonverschiebungen hatten



wir ja bereits bei den entsprechenden Lithioalkylbenzolen (V) beobachtet [1]. Die treibende Kraft für die Umlagerung (Gl. 3) ist hier die Überführung einer relativ instabilen Alkylolithiumverbindung (V) in eine mesomeriestabilisierte Benzylolithiumverbindung (VI). Bemerkenswert war der Befund [1], dass die Lithiumübertragung  $\text{V} \text{---} \text{O} \text{---} \text{VI}$  zwar in Tetrahydrofuran (THF), nicht aber in Diethylether als Lösungsmittel ablief.

### Ausgangsverbindungen

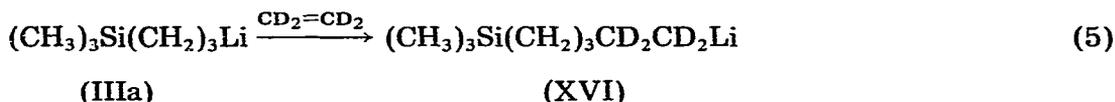
Die für die Darstellung der 3-, 4- und 5-Lithioalkyl-trimethyl-silane (IIIa–IIIc) benötigten Bromverbindungen (XIa–XIc) wurden nach bekannten Verfahren synthetisiert (Schema 1 und 2) [4,5].



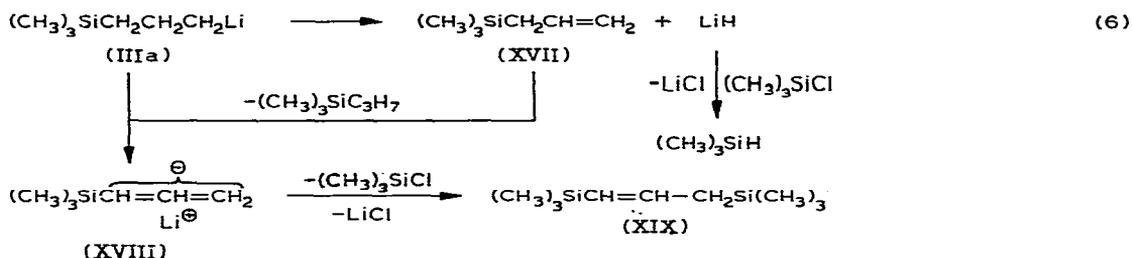
schiebung zum Lithiomethyl-dimethyl-propyl-silan (XIIIa) (Schema 3). Diese Umwandlung lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gut verfolgen, da sich das  $\alpha$ -Methylen-Triplett der Ausgangsverbindung IIIa bei  $\delta -0.83$  ppm ( $J$  8.8 Hz) allmählich in ein Singulett bei  $\delta -2.24$  ppm umwandelt, das der Lithiomethyl-Gruppe in XIIIa zugeordnet werden konnte. Bei der Aufarbeitung mit Trimethyl-chlor-silan nach 6 Wochen fand man durch GC-MS-Analyse 78% XVa, identisch mit einem auf unabhängigem Weg synthetisierten Vergleichpräparat. Das Derivat der Ausgangsverbindung XIVa war nur noch zu 0.9% entstanden. Weiterhin konnten 1.3% Wurtz-Kopplungsprodukt XIII nachgewiesen werden. Einziges Nebenprodukt von Bedeutung war mit 9.6% das Trimethyl-n-propyl-silan, d.h. das entsprechende lithiumfreie Grundgerüst. Es war nach dem Massenspektrum zu etwa 30% monodeuteriert; dieser Prozentsatz musste demnach durch Zersetzung des Lösungsmittels nach Gl. 4 entstanden sein [7]. Das dabei



gebildete Perdeuteroethylen schob sich teilweise nach Gl. 5 in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung der Ausgangsverbindung IIIa ein [3], erkenntlich am Auftreten von 0.6% des tetradeuterierten 5-Lithiopentyl-trimethyl-silans (XVI).



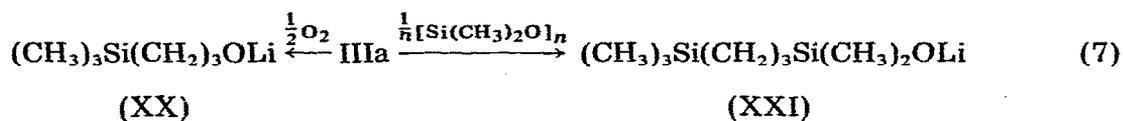
Eine Quelle für deuteriumfreies Trimethyl-n-propyl-silan sind nicht nur Feuchtigkeitsspuren und Radikal-Nebenreaktionen bei der Darstellung der Ausgangsverbindung IIIa, sondern es entsteht auch bei Metallierungsreaktionen, beispielsweise bei der Metallierung von Allyl-trimethyl-silan (XVII), das in geringem Masse durch Lithiumhydrid-Abspaltung aus 3-Lithiopropyl-trimethyl-silan (IIIa) nach Gl. 6 gebildet wird. Neben 0.6% 1,3-Bis-(trimethylsilyl)-1-propen (XIX) waren nach der Aufarbeitung mit Trimethyl-chlor-silan auch noch 0.1% unverändertes Allyl-trimethyl-silan (XVII) nachweisbar. Das Lithiumhydrid gab sich durch das Auftreten von Trimethyl-silan zu erkennen.



Die Umlagerung IIIa  $\rightarrow$  XIIIa lässt sich durch Zugabe von THF- $d_8$  stark beschleunigen, wobei schon eine zweimolare Menge ausreicht, um die Halbwertszeit bei Raumtemperatur auf etwa 24 Stunden absinken zu lassen.

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob diese Protonverschiebung intra- oder intermolekular verläuft. Zur Klärung des Problems wurde ein Ansatz in Gegenwart von 0.75 Mol Tetramethyl-silan (TMS) pro Mol Ausgangsverbindung

wiederholt, so dass bei intermolekularem Verlauf der Reaktion die Methylgruppen des TMS mit gleicher statistischer Wahrscheinlichkeit bei der Ummetal-lierung in Konkurrenz treten konnten. Die Metallierung des TMS zu Lithio-methyl-trimethyl-silan (II) erfolgte jedoch nur zu etwa 15% neben ca. 85% Umlagerung, was für einen weitgehend intramolekularen Verlauf der Reaktion spricht. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde wurden wieder GC-MS-analy-tisch bestätigt. So erbrachte die Aufarbeitung mit Trimethyl-chlor-silan 120 Stunden nach Zugabe einer zweimolaren Menge THF- $d_8$  nur 6.4% silyliertes Lithiomethyl-trimethyl-silan (II), während 35.3% Lithiomethyl-dimethyl-propyl-silan (XIIIa) in Form von XVa nachgewiesen werden konnten. Vom 1,3-Bis-(trimethylsilyl)-propan (XIVa), dem Derivat der Ausgangsverbindung IIIa, lagen noch 13.6% vor. Während wiederum nur 1.6% Wurtz-Kopplungs-produkt (XII) entstanden waren, lag der Anteil an Trimethyl-n-propyl-silan im Reaktionsgemisch mit 30.3% erwartungsgemäss bedeutend höher als vorher. Selbst das Ethylen-Einschiebungsprodukt (XVI) (Gl. 5) war wiederum in Spuren (0.3%) nachweisbar. Auch andere Nebenprodukte der Ausgangsverbindung IIIa konnten nach der Umsetzung mit Trimethylchlor-silan durch GC-MS-Analyse identifiziert werden: 7.6% des Oxidationsproduktes XX sowie 2.4% des Silanols XXI, das bei der Reaktion von IIIa mit Silikon-Schliffett entstanden war (Gl. 7).

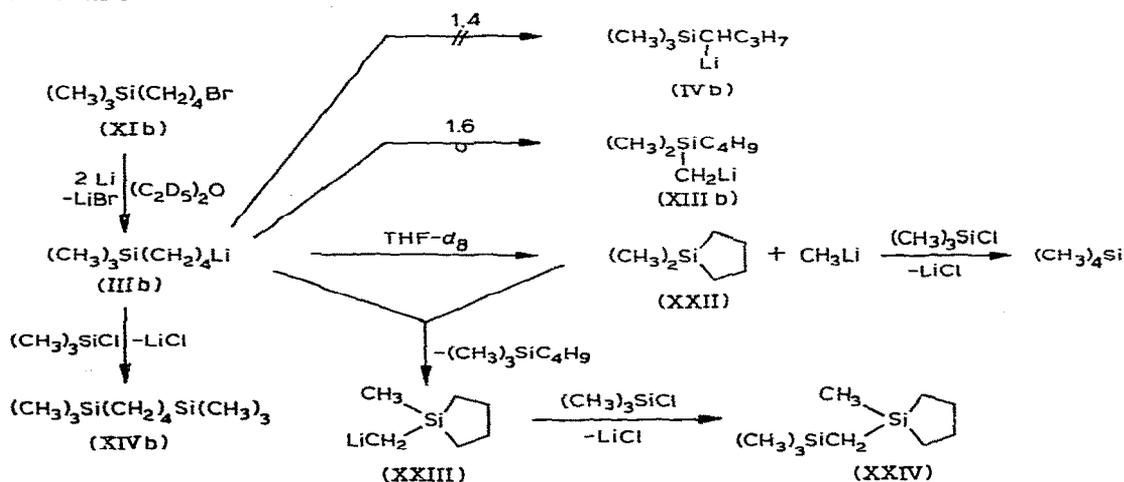


Geringere Mengen dieser Verbindungen waren teilweise auch in den anderen Ansätzen nachweisbar.

#### 4-Lithiobutyl-trimethyl-silan (IIIb)

Bei der Darstellung von IIIb aus 4-Brombutyl-trimethyl-silan (XIb) und Lithium in Perdeuteriodiethylether erzielte man Ausbeuten zwischen 89 und 95%. Der Anteil der Wurtz-Kopplung lag bei 3 bis 4%. Das 4-Lithiobutyl-trimethyl-silan (IIIb) zeigt interessanterweise ein völlig anderes Verhalten als das entsprechende 3-Lithiopropyl-silan (IIIa). Die Zugabe von THF- $d_8$  bewirkt zwar ähnliche Ver-

SCHEMA 4



änderungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie dies bei IIIa der Fall war, indem sich das  $\alpha$ -Methylen-Triplett der Ausgangsverbindung bei  $\delta -0.96$  ppm in ein Singulett bei  $\delta -1.91$  ppm umwandelt, doch handelt es sich dabei nicht um ein Signal des Umlagerungsproduktes XIIIb durch 1,6-H-Verschiebung, sondern um Methyllithium, das bei der Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan Tetramethylsilan liefert. Die Entstehung von Methyllithium ist die Folge eines intramolekularen nucleophilen Angriffs am Silicium, wobei 1,1-Dimethyl-silacyclopentan (XXII) in ausgezeichneten Ausbeuten gebildet wird (Schema 4). Nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Reaktion nach 3 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur weitgehend beendet. Die Aufarbeitung nach 20 Stunden ergab nur noch 0.2% Ausgangsmaterial in Form von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butan (XIVb). Das Hauptprodukt fiel zum Teil metalliert an, man erhielt neben 76.3% XXII 2.8% XXIV. Das Produkt der 1,6-H-Verschiebung (XIIIb) konnte nur zu 1.1% nachgewiesen werden. Schliesslich wurden noch 5.3% n-Butyl-trimethyl-silan im Reaktionsgemisch gefunden.

Dass die Cyclisierung tatsächlich relativ rasch erfolgt, zeigt ein Ansatz, der bereits drei Stunden nach THF-Zugabe mit  $\text{D}_2\text{O}$  behandelt wurde. Man erhielt 82% 1,1-Dimethyl-silacyclopentan (XXII) neben 5.2% n-Butyl-trimethylsilan. Letzteres war zu 25% monodeutert, davon die Hälfte jedoch an den Methylgruppen in  $\alpha$ -Stellung zum Silicium; die Ausgangsverbindung (IIIb) konnte demnach nur noch zu etwas mehr als 0.5% vorhanden gewesen sein. Extrem langsam verläuft die Reaktion hingegen in reinem Perdeuterodiethylether, wenn man auf den THF-Zusatz verzichtet. So konnte man bei der Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan nach 11 Tagen noch 27.7% 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butan (XIVb), das Silylierungsprodukt der Ausgangsverbindung IIIb, nachweisen, jedoch nur 20.9% XXII und 0.3% XXIV. Interessanterweise entstand diesmal 11.2% Umlagerungsprodukt XIIIb, zehnmal mehr als beim ersten Ansatz in Gegenwart von THF- $d_8$ . Offenbar wird die Cyclisierung von dem polareren Lösungsmittel THF sehr viel stärker beschleunigt als die Ummetallierung. Einziges Nebenprodukt von Bedeutung war mit 9.3% wieder n-Butyl-trimethylsilan.

### 5-Lithiopentyl-trimethyl-silan (IIIc)

Bei der Umsetzung von XIc mit Lithiumpulver direkt im NMR-Röhrchen

SCHEMA 5

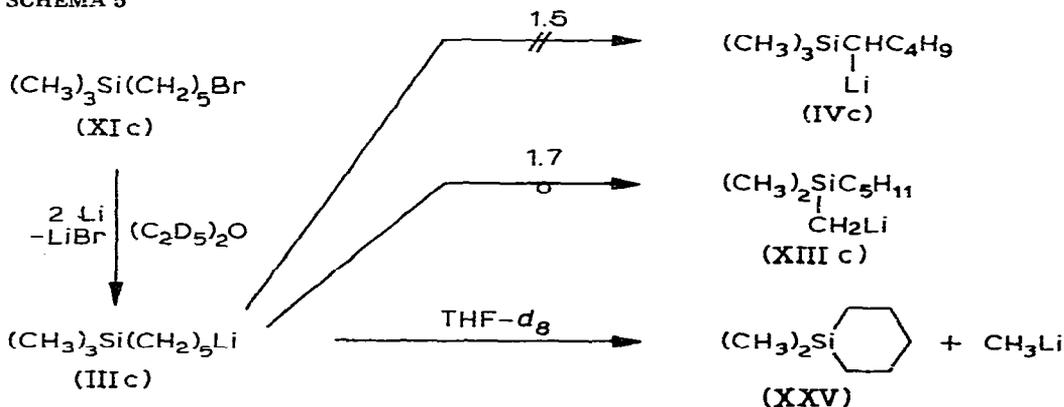


TABELLE 1

ZEITLICHER VERLAUF DER REAKTION VON IIIc NACH ZUGABE VON THF- $d_8$ 

	Zeit (Stunden)					
	0	16	44	66	135	183
IIIc (%)	86.0	66.5	45.6	31.1	15.7	4.4
XIIIc (%)	—	6.5	15.1	21.1	29.4	29.7
CH <sub>3</sub> Li (%)	—	4.7	10.1	13.5	18.1	18.2
Summe (%)	86.0	77.7	70.8	65.7	63.2	52.3
Verhältnis XIIIc/CH <sub>3</sub> Li	—	1.45/1	1.5/1	1.56/1	1.62/1	1.63/1

erzielte man in Perdeuterodiethylether bei  $-35^{\circ}\text{C}$  Ausbeuten von über 90%. Erstmalig entstanden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Zugabe der 4 molaren Menge THF- $d_8$  zwei Singulettts jenseits von TMS, und zwar bei  $\delta -1.93$  und  $-2.26$  ppm, während das  $\alpha$ -Methylen-Triplett der Ausgangsverbindung IIIc bei  $\delta -1.01$  ppm allmählich abnahm. Es handelte sich um die Carbanionen-Signale von Methyllithium einerseits und vom Produkt der 1,7-H-Verschiebung (XIIIc) andererseits, die etwa im Verhältnis 1/1 gebildet wurden, d.h. auf 3 Moleküle Umlagerungsprodukt XIIIc entstanden 2 Moleküle Methyllithium bzw. 1,1-Dimethyl-silacyclohexan (XXV) (Schema 5). Der zeitliche Verlauf der Reaktion ist aus der Tabelle 1 ersichtlich. Auffällig ist die im Vergleich zur 4-Lithiobutyl-Verbindung IIIb ausgesprochen langsame Reaktionsweise und das Überwiegen des Umlagerungsproduktes XIIIc selbst in Gegenwart von THF.

Erwartungsgemäss wird bei völliger Abwesenheit von THF die H-Verschiebung noch stärker bevorzugt. So war in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Probe, bei der ausschliesslich Perdeuterodiethylether als Lösungsmittel verwendet wurde, nach 9 Tagen immer noch kein Hinweis auf die Bildung von Methyllithium zu finden, während sich zu diesem Zeitpunkt bereits 5.8% des Lithiomethyl-dimethyl-n-pentyl-silans (XIIIc) in der Lösung nachweisen liessen. Erst nach 20 Tagen waren 1.1% Methyllithium neben 13.0% XIIIc nachweisbar.

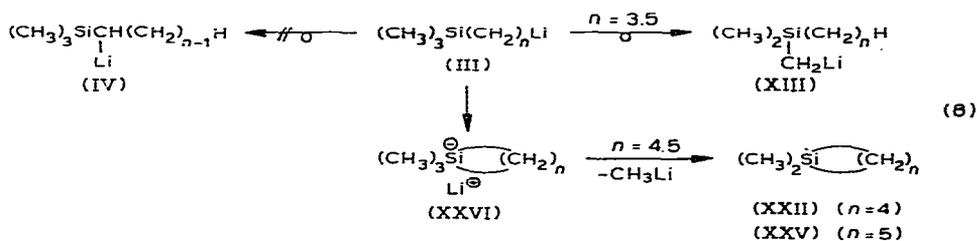
Der Ringschluss wird dagegen eindeutig zur Hauptreaktion, wenn man in reinem Perdeuterotetrahydrofuran als Lösungsmittel arbeitet. Hier entstand annähernd doppelt so viel Methyllithium wie XIIIc. allerdings lag die Gesamtausbeute an Ausgangsverbindung IIIc bei maximal 25%.

Hinweise auf eine 1,5-Protonverschiebung zu IVc gibt es nicht, auch ist nicht geklärt, ob die 1,7-H-Verschiebung intra- oder intermolekular verläuft. Dass die Ringbildung gegenüber der Umlagerung hier weniger begünstigt ist als bei der 4-Lithiobutylverbindung (IIIb), liegt wohl an der geringeren Bildungstendenz des Sechsrings im Vergleich zum Fünfring. Beide Reaktionen treten in Konkurrenz miteinander, und es ist schliesslich die Polarität des Lösungsmittels, die entscheidet, welche Richtung bevorzugt eingeschlagen wird.

## Diskussion

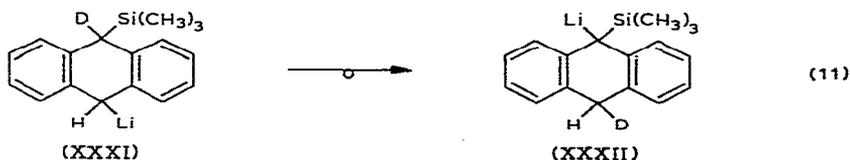
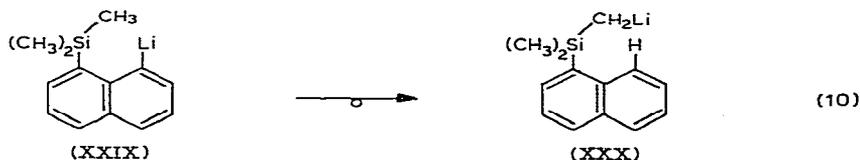
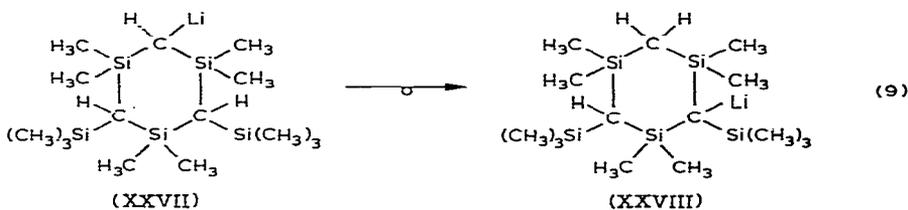
Die Reaktionsweise der untersuchten 3-, 4- und 5-Lithioalkyltrimethylsilane (III) ist nicht nur von der Anzahl  $n$  der Methylengruppen zwischen dem Lithium

und dem Silicium anhängig, sondern wird auch entscheidend vom Lösungsmittel



beeinflusst. Die treibende Kraft für die  $1,\omega$ -Protonverschiebung  $\text{III} \rightarrow \text{XIII}$  ist in dem carbanionenstabilisierenden Effekt der  $\alpha$ -Silylgruppe zu suchen [8,9]. Die theoretisch ebenfalls denkbare  $1,n$ -Verschiebung zu IV wird nicht beobachtet, vermutlich wegen der weit geringeren Stabilität des sekundären Carbanions (IV) im Vergleich zum primären Carbanion (XIII) (Gl. 8). Auch der statistische Faktor (9/2) wirkt in der gleichen Richtung. Am raschesten erfolgt die  $1,5$ -Protonverschiebung  $\text{IIIa} \rightarrow \text{XIIIa}$  mit  $n = 3$ . Sie läuft 5- bis 6-mal schneller ab als entsprechende intermolekulare Metallierungen. Es handelt sich daher mit Sicherheit um einen intramolekularen Vorgang. Solche, vermutlich ebenfalls intramolekulare, Ummetallierungen wurden bisher nur bei relativ starren siliciumorganischen Systemen wie dem metallierten Trisilacyclohexan (XXVII) [10] (Gl. 9) oder dem 1-Trimethylsilyl-8-lithionaphthalin (XXIX) [11] (Gl. 10) beobachtet. Auch eine  $1,4$ -Deuteronverschiebung von der 9- in die 10-Stellung am silylierten Dihydroanthracen-System (XXXI) ist vor kurzem bekannt geworden [12] (Gl. 11).

Bei den höheren Homologen IIib und IIic mit  $n = 4$  und  $n = 5$  ist die Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Lithiomethylsilane IIIB und IIIC dann so gering, dass die Entstehung durch eine intermolekulare Metallierung wahr-



scheinlicher ist. Die Beteiligung einer langsamen intramolekularen 1,6- oder 1,7-Protonverschiebung lässt sich zwar nicht ausschliessen, der dazu nötige sieben- oder acht-gliedrige Übergangszustand wäre jedoch auch kinetisch sehr ungünstig.

Hauptreaktion des 4-Lithiobutyl-trimethyl-silans (IIIb) mit  $n = 4$  ist in jedem Falle der intramolekulare nucleophile Angriff am Silicium unter Bildung des Silacyclopentans XXII und Abspaltung von Methyllithium. Dieser Ringschluss hat seine Analogie in der Reaktionsweise des entsprechenden 4-Lithiobutyl-triphenyl-silans [13], bei dem es zur Abspaltung von Phenyllithium kommt.

Die Bildung des Sechsrings XXV ausgehend von IIIc mit  $n = 5$  erfolgt deutlich langsamer als die des Fünfringes, so dass in diesem Falle die Ummetallierung zu IIIc wieder stärker zum Zuge kommt. Beide Reaktionen werden beim Übergang von Diethylether zu THF als Lösungsmittel beschleunigt, interessanterweise die Cyclisierung jedoch in weit stärkerem Masse als die 1, $\omega$ -Protonverschiebung. Dies spricht für einen stärker polaren Übergangszustand beim intramolekularen nucleophilen Angriff am Silicium, möglicherweise unter Bildung einer at-Komplex-Zwischenstufe (XXVI) vor Abspaltung des Methyllithiums. Bei der inter- oder intramolekularen Ummetallierung  $\text{III} \rightarrow \text{XIII}$  kommt es dagegen im Übergangszustand zu keiner wesentlichen Ladungstrennung; offenbar handelt es sich hier um einen Vierzentren-Prozess ohne Beteiligung freier Carbanionen bzw. solvensgetrennter Ionenpaare [14]. Eine solche Reaktion wird natürlich von der Solvens-Polarität weit weniger beeinflusst als die Ausbildung einer negativen Ladung, lokalisiert an einem fünfbindigen Siliciumatom in XXVI. Die Steuerung der Reaktionsweise durch das Lösungsmittel lässt sich auch präparativ ausnutzen, stellt doch die Cyclisierung des 4-Lithiobutyl-trimethyl-silans (IIIa) in Gegenwart von THF eine ausgezeichnete Methode dar, das 1,1-Dimethyl-silacyclopentan (XXII) in guten Ausbeuten mit geringem präparativen Aufwand herzustellen.

## Experimenteller Teil

Die angegebenen Siedepunkte sind unkorrigiert. Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Reinstargon durchgeführt, das an BTS-Katalysator und Molekularsieb 4 Å nachgereinigt worden war. Die deuterierten Lösungsmittel Diethylether- $d_{10}$  und THF- $d_8$  wurden durch Rückfluss über Natriumpulver absolutiert und schliesslich nach Behandlung mit Natriumaluminiumdeuterid (MSD) unter Argon destilliert. Zur Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein WP-80-Spektrometer der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe. Zur gaschromatographischen Analytik wurde ein Gaschromatograph L 350 (Siemens, Karlsruhe) mit Kapillarsäulen (OV 101, 30 m; UCON, 30 m) verwendet, der mit einem elektronischen Rechnerintegrator AUTOLAB I (Spectra-Physics, Santa Clara, USA) verbunden war. Die GC-MS-Analysen wurden mit dem Gerät MAT 112 der Firma Varian, Bremen, durchgeführt.

### Ausgangssubstanzen

*3-Hydroxypropyl-trimethyl-silan (Xa)*. Die Darstellung erfolgte analog einer Vorschrift von Speier [4]. Dazu leitete man in eine auf 0°C gekühlte Lösung von

94.5 g (1 Mol) 3-Chlorpropanol (VIIIa) (Merck-Schuchardt) und 108.5 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan (VII) in 600 ml absol. Benzol so lange trockenes Ammoniakgas ein, bis Ammoniakdämpfe entwichen. Das Ammoniumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung destilliert. Man erhielt 131.6 g (79% d. Th.) 3-Chlorpropoxy-trimethyl-silan (IXa) vom Sdp. 156°C. 33.3 g (0.2 Mol) davon gab man nun tropfenweise in eine siedende Suspension von 3.1 g (0.44 Mol) Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG, Frankfurt) und 100 ml Pentan und kochte das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe weitere 4 Stdn. am Rückfluss. Dann kühlte man im Eisbad und hydrolysierte vorsichtig mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Die organische Phase wurde mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand lieferte bei der Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonnen im Wasserstrahlvakuum 13.8 g (52% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 73°C/14 Torr (Lit. [4] Sdp. 82°C/24 Torr); Reinheit 99.7% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.07 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.55 (m, CH<sub>2</sub>Si), 1.60 (m, C—CH<sub>2</sub>—C), 2.28 (s, breit, OH), 3.66 (t, J 6.8 Hz, CH<sub>2</sub>O).

*4-Hydroxybutyl-trimethyl-silan (Xb).* 4-Chlorbutoxy-trimethyl-silan (IXb) wurde analog IXa aus 125 g (1.15 Mol) 4-Chlorbutanol (VIIIb) [15] und 125 g (1.15 Mol) Trimethylchlorsilan (VII) dargestellt. Man erhielt 142 g (69% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 67°C/15 Torr (Lit. [4] Sdp. 81°C/24 Torr); Reinheit 98% (GC). Zu einer Mischung von 150 ml absol. Diethylether und 24.4 g (1 Mol) Magnesiumspänen, die mit einigen Tropfen 1,2-Dibromethan aktiviert worden waren, gab man nun 131 g (0.73 Mol) IXb in 200 ml absol. Diethylether, kochte 2 Stdn. am Rückfluss, destillierte den Ether ab und erhitzte den festen Rückstand weitere 3 Stdn. auf 135°C. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser gekühlt, mit 250 ml Diethylether versetzt und vorsichtig mit 400 ml 20 proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Nach der Aufarbeitung, wie bei Xa beschrieben, erhielt man 62.2 g (56% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 83–85°C/15 Torr (Lit. [4] Sdp. 96°C/25 Torr); Reinheit 99.5% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.08 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.60 (m, CH<sub>2</sub>Si), 1.59 (m, C—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—C), 2.10 (s, breit, OH), 3.69 (t, J 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>O).

*5-Hydroxypentyl-trimethyl-silan (Xc).* Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von 3-Lithiopropyl-trimethyl-silan (IIIa) mit Ethylenoxid (Merck-Schuchardt) [5]. Dazu wurden 11.0 g (0.06 Mol) 3-Brompropyl-trimethyl-silan (XIa) in 100 ml absol. Diethylether bei -25°C langsam in eine Suspension aus 80 ml absol. Diethylether und 1.0 g (0.14 Mol) Lithiumpulver eingetragen und noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend tropfte man bei -30°C eine Lösung von 2.5 g (0.06 Mol) Ethylenoxid in 20 ml absol. Diethylether zu, rührte noch 2 Stunden bei Raumtemperatur und arbeitete dann wie bei Xa beschrieben hydrolytisch auf. Man erhielt 4.6 g (52% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 95°C/15 Torr (Lit. [5] Sdp. 85°C/8 Torr); Reinheit 97.5% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.08 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.60 (m, CH<sub>2</sub>Si), 1.53 (m, C—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—C), 2.28 (s, breit, OH), 3.77 (t, J 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>O).

*3-Brompropyl-trimethyl-silan (XIa).* Die Darstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift [5] durch Umsetzung von 13.2 g (0.1 Mol) Xa mit 109.0 g (0.04 Mol) Phosphortribromid in 50 ml Diethylether bei 0°C. Man erhielt 15.8 g (81% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 62°C/15 Torr (Lit. [5] Sdp. 70°C/25 Torr); Reinheit 99.7% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.07 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si),

0.61 (m, CH<sub>2</sub>Si), 1.89 (m, C—CH<sub>2</sub>—C), 3.45 (t, *J* 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>Br).

**4-Brombutyl-trimethyl-silan (XIb).** Analog zur Herstellung von XIa wurden 20.7 g (0.14 Mol) Xb mit 19.0 g (0.07 Mol) Phosphortribromid umgesetzt. Man erhielt 24.6 g (84% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 72–74°C/12 Torr; Reinheit 99.7% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.08 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.58 (m, CH<sub>2</sub>Si), 1.57 und 1.97 (2 m, C—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—C), 3.51 (t, *J* 6.6 Hz, CH<sub>2</sub>Br).

**5-Brompentyl-trimethyl-silan (XIc).** Analog zur Darstellung von XIa wurden 4.6 g (0.03 Mol) Xc mit 3.9 g (0.015 Mol) Phosphortribromid umgesetzt. Man erhielt 4.4 g (68% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 89–90°C/14 Torr (Lit. [5] Sdp. 113°C/23 Torr); Reinheit 97% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -0.02 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.48 (m, CH<sub>2</sub>Si), 1.48 (m, C—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—C), 3.76 (t, *J* 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>Br).

### Vergleichssubstanzen

**1,3-Bis-(trimethylsilyl)-propan (XIVa).** Aus 5.0 g (0.03 Mol) 3-Brompropyl-trimethyl-silan (XIa) und 0.4 g (0.06 Mol) Lithiumpulver bereitete man zunächst bei -35°C unter Argon eine etherische Lösung von 3-Lithiopropyl-trimethyl-silan (IIIa). Man liess noch 1 Stunde bei Raumtemperatur rühren, versetzte tropfenweise mit 3.1 g (0.03 Mol) Trimethylchlorsilan (VII) und arbeitete dann, wie bei Xa beschrieben, hydrolytisch auf. Man erhielt 4.5 g (93% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 58–59°C/15 Torr (Lit. [16] Sdp. 172–173°C/760 Torr); Reinheit 98% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -0.03 (s, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.65 (m, 2 CH<sub>2</sub>Si), 1.36 (m, C—CH<sub>2</sub>—C).

**1,4-Bis-(trimethylsilyl)-butan (XIVb).** Die Darstellung erfolgte wie bei XIVa beschrieben aus 6.0 g (0.03 Mol) 4-Brombutyl-trimethyl-silan (XIb), 0.4 g (0.06 Mol) Lithiumpulver und 3.1 g (0.03 Mol) Trimethylchlorsilan (VII). Man erhielt 5.2 g (89% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 77.5–78°C/15 Torr (Lit. [17] Sdp. 197–200°C/760 Torr); Reinheit 97% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -0.03 (s, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.49 (m, 2 CH<sub>2</sub>Si), 1.32 (m, C—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—C).

**2,2,4,4-Tetramethyl-2,4-disilaheptan (XVa).** Eine etherische Lösung von Lithiomethyl-trimethyl-silan (II), dargestellt aus 8.8 g (0.07 Mol) Chlormethyl-trimethyl-silan (EGA-Chemie) und 1.1 g (0.14 Mol) Lithiumpulver wurde bei Eiskühlung tropfenweise mit 9.0 g (0.07 Mol) Dimethyldichlorsilan versetzt. Das hydrolyse-empfindliche Reaktionsprodukt, 2-Chlor-2,4,4-trimethyl-2,4-disilapentan, wurde unter Argon destilliert. Man erhielt 6.6 g (52% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 61°C/26 Torr (Lit. [18] Sdp. 153°C/760 Torr). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.08 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.16 (s, Si—CH<sub>2</sub>—Si), 0.43 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl). 3.0 g (0.02 Mol) davon wurden in eine etherische n-Propyllithium-Lösung eingetragen, die aus 2.4 g (0.02 Mol) n-Propylbromid und 0.3 g (0.04 Mol) Lithiumpulver bereitete worden war. Nach der üblichen, bei Xa beschriebenen Aufarbeitung erhielt man 1.2 g (38% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 58–59°C/13 Torr; Reinheit 98% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -0.31 (s, Si—CH<sub>2</sub>—Si), -0.01 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si), 0.01 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.48 (m, Si—CH<sub>2</sub>—C), 0.95 (m, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, C—CH<sub>2</sub>—C).

**1,1-Dimethyl-silacyclopentan (XXII) [19].** Durch langsames Zutropfen einer Lösung von 22.8 g (0.2 Mol) 1,4-Dichlorbutan (EGA-Chemie) in 100 absol. Diethylether zu 11.3 g (0.47 Mol) Magnesium und 120 ml Diethylether wurde eine Lösung der entsprechenden Bis-Grignardverbindung dargestellt. Diese setzte man mit 25.8 g (0.2 Mol) Dimethyldichlorsilan in 150 ml Diethylether

um, indem man beide Reaktionslösungen unter Rühren und leichtem Erwärmen gleichzeitig in einen Kolben mit 40 ml Diethylether eintropfte. Anschliessend wurde noch 8–10 Stunden am Rückfluss gekocht und dann mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Calciumchlorid wurde das Reaktionsprodukt über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Man erhielt 1.0 g (4% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 104°C (Lit. [19] Sdp. 104.7°C); Reinheit 96% (GC). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.02 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si), 0.46 (m, CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>), 1.50 (m, C—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—C).

### *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung und Aufarbeitung der ω-Lithioalkyl-trimethyl-silane (III) im Kernresonanzröhrchen*

Die metallorganischen Verbindungen IIIa—IIIc wurden aus den entsprechenden Bromverbindungen XIa—XIc mit metallischem Lithium in deuterierten Lösungsmitteln dargestellt. Dazu setzte man ein NMR-Röhrchen in unsere Mikroapparatur [6] ein, evakuierte die ganze Apparatur mehrmals und füllte sie mit Argon. Unter strömendem Schutzgas trug man die gewünschte Menge Lithiumpulver ein und gab das deuterierte Solvens mit Hilfe einer gasdichten Spritze zu. Dann wurde der Rührer eingesetzt und das Gemisch, je nach Art des verwendeten Lösungsmittels, auf –35 bis –50°C abgekühlt. Die Zugabe des ω-Bromalkyl-trimethyl-silans (XI) erfolgte nun unter ständigem Rühren mit Hilfe eines PTFE-Schlauches, der in die Öffnung des NMR-Röhrchens eingeführt wurde [20]. Nach Beendigung der Umsetzung liess man das Reaktionsgemisch noch ungefähr eine halbe Stunde bei Raumtemp. rühren; dann wurde der während der Synthese entstandene Niederschlag von Lithiumbromid auf den Boden des Röhrchens zentrifugiert, so dass schliesslich die klare Lösung NMR-spektroskopisch vermessen werden konnte. Zur Aufarbeitung gab man bei –30°C die entsprechende Menge Trimethylchlorsilan (VII) unter Argon zu und schüttelte das mit einem Schliffstopfen verschlossene NMR-Röhrchen gut durch. Nach 10 Minuten wurde mit wenig destilliertem Wasser hydrolysiert und die organische Phase gaschromatographisch untersucht.

### Dank

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

### Literatur

- 1 A. Maercker und J. Troesch, *J. Organometal. Chem.*, **102** (1975) C1.
- 2 D.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, **9** (1967) 373.
- 3 A. Maercker und W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.*, **74** (1971) 70.
- 4 J.L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952) 1003.
- 5 L.H. Sommer, R.E. Van Strien und F.C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71** (1949) 3056.
- 6 A. Maercker und K. Weber, *Liebigs Ann. Chem.*, **756** (1972) 43; vgl.: "Information Nr. 25" der Fa. Otto Fritz GmbH, Normschliff-Aufbaugeräte, D-6238 Hofheim (Taunus).
- 7 A. Maercker und W. Demuth, *Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 1909.
- 8 S. Durmaz, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) 331.
- 9 C. Eaborn, R. Eidenschink, P.M. Jackson und D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, **101** (1975) C40.
- 10 G. Fritz und U. Finke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430** (1977) 137.

- 11 R.J. Wroczynski, M.W. Baum, D. Kost, K. Mislow, S.C. Vick und D. Seyferth, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) C29.
- 12 M. Daney, B. Labrande, R. Lapouyade und H. Bouas-Laurent, *J. Organometal. Chem.*, **159** (1978) 385.
- 13 D. Wittenberg und H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 2677.
- 14 Vgl. M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- 15 D. Starr und R.M. Hixon, *Org. Synth. Coll. Vol. II* (1943) 571.
- 16 M. Kumada und A. Habuchi, *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ. C*, **3** (1952) 65; *Chem. Abstr.*, **48** (1954) 9907c.
- 17 R. West und E.G. Rochow, *J. Org. Chem.*, **18** (1953) 1739.
- 18 M. Kumada, J. Nakajima, M. Ishikawa und Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **23** (1958) 292.
- 19 J. Goubeau, T. Kalmar und H. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **659** (1962) 39.
- 20 Vgl. A. Maercker, *Chemiker-Zeitung*, **97** (1973) 361.