

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXXXIII *. BASENKATALYSIERTE RINGÖFFNUNG VON SILYLIERTEN EPOXIDEN MIT *N*-SILYLIERTEN SEKUNDÄREN CARBONSÄUREAMIDEN **

LEONHARD BIRKOFER* und AXEL KOPP

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-4000 Düsseldorf 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. August 1983)

Summary

The reaction of the α,β -trimethylsilyl epoxides Ia and Ib with the *N*-silylated secondary carboxamides IIa and IIb leads to a ring opening in α -position. On the other hand, no reaction takes place with IIa and IIb if another substituent exists beside the silyl group in the α -position as in Id and Ie. In the case of the β,γ -trimethylsilyl epoxide Va and of the γ,δ -trimethylsilyl epoxides XIa–XIc, IIa and IIb open the epoxide ring by a nucleophilic attack at the terminal C-atom. IIa and IIb are added to the (trimethylsilyl)propanals VIIla and VIIlb.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung der α,β -(Trimethylsilyl)-epoxide Ia und Ib mit den *N*-silylierten sekundären Carbonsäureamiden IIa und IIb findet Ringspaltung in α -Stellung statt. Ist neben der Silylgruppe noch ein anderer Substituent in α -Stellung vorhanden, wie bei Id und Ie, tritt mit IIa und IIb keine Reaktion ein. Im Fall des β,γ -(Trimethylsilyl)-epoxids Va und der γ,δ -(Trimethylsilyl)-epoxide XIa–XIc greifen die Amide IIa und IIb nucleophil am terminalen C-Atom unter Ringöffnung an. An die (Trimethylsilyl)-propanale VIIla und VIIlb werden IIa und IIb addiert.

Einleitung

In einer früheren Arbeit [2] konnten wir zeigen, dass Epoxide mit *N*-Alkyl-*N*-(trimethylsilyl)-carbonsäureamiden zu *N*-Alkyl-*N*-[2-(trimethylsiloxy)alkyl]-carbon-

* LXXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

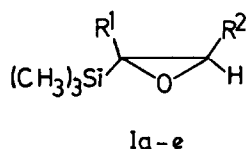
** Herrn Professor R. Calas anlässlich seines 70. Geburtstages am 8. April 1984 gewidmet in Anerkennung seiner mehr als 30-jährigen hervorragenden Forschungen auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie.

säureamiden gespalten werden, wobei der nucleophile Angriff ausschliesslich am terminalen C-Atom des Epoxids erfolgte. In Fortsetzung dieser Untersuchungen setzten wir silylierte Epoxide ein, da uns interessierte welchen Einfluss die Stellung der Trimethylsilyl-Gruppe auf die Richtung der Ringöffnung bei der Reaktion mit *N*-silylierten sekundären Carbonsäureamiden ausübt.

Die in der Literatur bisher veröffentlichten basenkatalysierten Ringöffnungen von in α -Stellung silylierten Epoxiden zeigten, dass der nucleophile Angriff stets an dem zur Silylgruppe α -ständigen C-Atom erfolgt. So führt die Umsetzung von solchen silylsubstituierten Epoxyethanen mit LiAlH_4 unter direktem Hydridangriff zu primären Alkoholen, wohingegen monoalkyl-substituierte Epoxide normalerweise am sterisch günstigsten C-Atom angegriffen werden und sekundäre Alkohole ergeben [3]. Auch die von Eisch und Galle [4] erzielten Ergebnisse bestätigen den nucleophilen Angriff von Aminen am α -C-Atom von silylierten Epoxiden unter Bildung von β -Hydroxy-silyl-Derivaten als Zwischenprodukte.

Reaktionen mit α,β -(Trimethylsilyl)-epoxiden

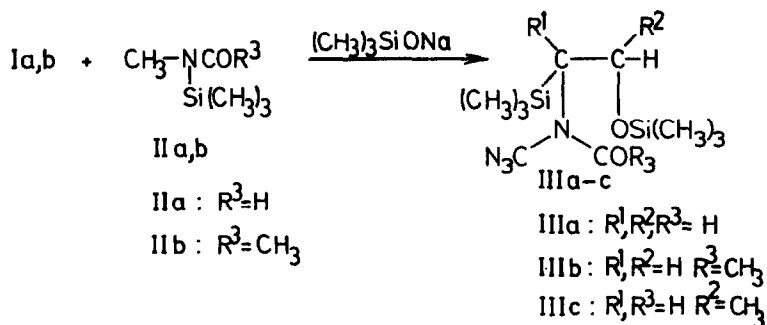
Unter Berücksichtigung dieser Untersuchungen war zu erwarten, dass α -silylierte Epoxide auch von *N*-silylierten sekundären Carbonsäureamiden am sterisch ungünstigen C-Atom nucleophil angegriffen werden. Wir zogen nun ausser (Trimethylsilyl)epoxyethan (Ia) auch Epoxide heran, die die Trimethylsilylgruppe in α -Stellung tragen und noch am anderen C-Atom des Epoxids alkyliert oder aryliert sind, wie z.B. 1-(Trimethylsilyl)-1,2-epoxypropan (Ib) und 2-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-epoxyethan (Ic). Um die Reaktivität auch von solchen Epoxiden zu studieren, die am gleichen C-Atom eine Silyl- und eine Methyl- bzw. Phenylgruppe tragen, setzten wir 2-(Trimethylsilyl)-1,2-epoxypropan (Id) und 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-epoxyethan (Ie) ein.



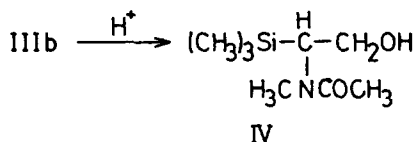
	Ia	Ib	Ic	Id	Ie
R ¹	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅
R ²	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H

Die Verbindungen Ia [5], Ib [6], Ic [4], Id [6] und Ie [6] wurden durch Epoxidierung der entsprechenden silylierten Alkene mit *m*-Chlor-perbenzoesäure (MCIPBA) gewonnen. Bei der Reaktion des Epoxids Ia mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)-formamid (IIa) [7] sowie mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)-acetamid (IIb) [7] und von Ib mit IIa zeigte sich, dass diese Epoxide ausschliesslich unter α -Spaltung des Epoxidrings *N*-Methyl-*N*-[2-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)ethyl]-formamid (IIIa) bzw. *N*-Methyl-*N*-[2-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)ethyl]-acetamid (IIIb) und *N*-Methyl-*N*-[2-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)propyl]-formamid (IIIc) lieferten. Hierbei erwiesen sich längere Reaktionszeiten und niedrigere Temperaturen als günstig, da die Ausbeuten bei hohen Temperaturen rasch abnehmen. Im Gegensatz hierzu reagierte Ic weder mit IIa noch mit IIb.

Die Entsilylierung von IIIb führte zu *N*-Methyl-*N*-[2-(hydroxy)-1-(trimethylsilyl)ethyl]-acetamid (IV), dessen IR-Spektrum bei 1055 cm^{-1} die typische Absorptions-



bande für gesättigte primäre Alkohole zeigt, was auch die Spaltung vom Ia in α -Position zur Trimethylsilyl-Gruppe beweist.

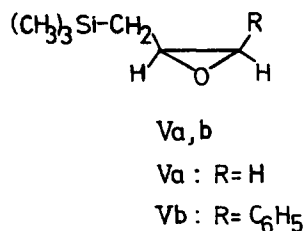


Ist in der α -Stellung neben der Silylgruppe noch ein weiterer Substituent vorhanden, wie bei den Epoxiden Id und Ie, tritt nicht etwa aus sterischen Gründen eine Ringöffnung in β -Stellung ein, sondern es ist selbst nach längeren Reaktionszeiten keine Spaltung zu beobachten.

β,γ -(Trimethylsilyl)-epoxide

Diese Epoxide sind insofern interessante Verbindungen, da die Trimethylsilyl-Gruppe β -ständig zum Epoxidring steht und infolge des hohen resultierenden +I-Effekts der Trimethylsilyl-methyl-Gruppe eventuell ähnlich wie die entsprechenden Allylsilane [8] eine unerwartete Reaktivität gegenüber Basen zeigen.

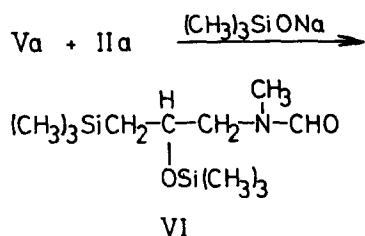
Zur Synthese solcher Verbindungen setzten wir 3-(Trimethylsilyl)- [9], 2-Methyl-3-(trimethylsilyl)- [10] und 2-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen mit MCPBA um. Es war jedoch nur das 3-(Trimethylsilyl)-1,2-epoxypropan (Va) aus 3-(Trimethylsilyl)-1-propen erhältlich. 2-Methyl-3-(trimethylsilyl)- und 2-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen ergaben bei der Epoxidierung nur undefinierte Produkte.



Offenbar werden Allylsilane, bei denen die Trimethylsilyl-Gruppe β -ständig zur Doppelbindung steht, durch den resultierenden starken +I-Effekt in vielen Fällen so reaktiv, dass das entstandene Epoxid als elektronen-reiches System durch die

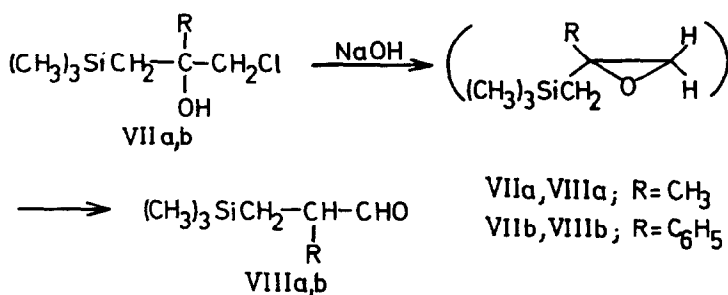
MCIPBA sehr leicht elektrophil unter Ringöffnung angegriffen wird. Das aus Cinnamylmagnesiumchlorid und Trimethylchlorsilan leicht zugängliche 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen [11] konnte mit MCIPBA in das noch unbekannte 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-1,2-epoxypropan (Vb) übergeführt werden.

Es zeigte sich, dass grosse Reste am terminalen C-Atom eine Öffnung des Epoxidrings erschweren. Bei der Umsetzung der Epoxide Va und Vb mit IIa unter der Katalyse von Na-trimethylsilanolat wurde aus Va durch nucleophilen Angriff am unsubstituierten β -C-Atom des Ringes das *N*-Methyl-*N*-[2-(trimethylsiloxy)-3-(trimethylsilyl)propyl]-formamid (VI) erhalten, während Vb auch bei längeren Reaktionszeiten keine Ringöffnung ergab.



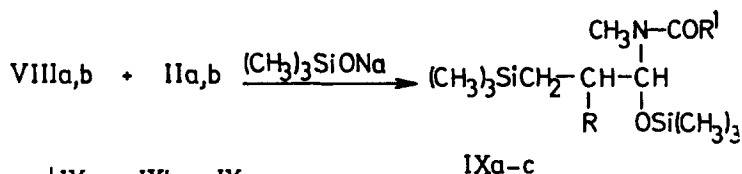
Reaktionen mit (Trimethylsilyl)-propanalen

Ebenso wie Hudrlík und Withers [12] konnten wir feststellen, dass 1-Chlor-2-hydroxy-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-propan (VIIa) und 1-Chlor-2-hydroxy-2-phenyl-3-(trimethylsilyl)-propan (VIIb) durch Dehydrohalogenierung nicht die gewünschten

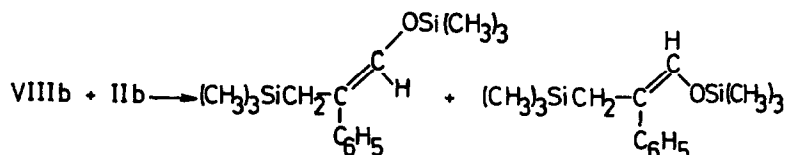


Epoxide lieferten, sondern sofort zu 2-Methyl- (VIIIa) und 2-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-propanal (VIIIb) umgelagert wurden. Auch hier spielt der Einfluss der zum Epoxidring β -ständigen Trimethylsilyl-Gruppe wohl die entscheidende Rolle, wobei nach den genannten Autoren [12] die treibende Kraft für die Umlagerung in der grossen Stabilisierung des zur Trimethylsilyl-Gruppe β -ständigen intermediär auftretenden Carbenium-Ions zu suchen ist.

Wir setzten nun die Aldehyde VIIIa und VIIIb mit den Amiden IIa und IIb um und erhielten *N*-Methyl-*N*-[2-(methyl)-1-(trimethylsiloxy)-3-(trimethylsilyl)propyl]-formamid (IXa), -acetamid (IXb), sowie *N*-Methyl-*N*-[2-(phenyl)-1-trimethylsiloxy)-3-(trimethylsilyl)propyl]-formamid (IXc). VIIIb und IIb ergaben nicht das erwartete Derivat, sondern 2-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-3-(trimethylsilyl)-1-propen, das als



	IXa	IXb	IXc
R	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
R ¹	H	CH ₃	H



Xa: E-Form

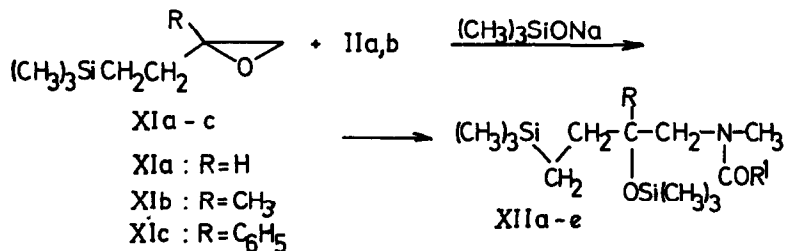
Xb: Z-Form

Isomerengemisch der *E*- (Xa) und *Z*-Form (Xb) vorliegen dürfte, wie die massen-spektroskopische Untersuchung ergab.

Reaktionen mit γ, δ -(Trimethylsilyl)-epoxiden

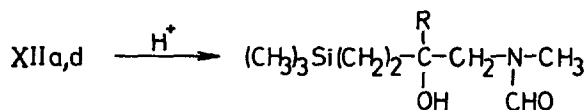
Nachdem sich zeigte, dass die Stellung der Trimethylsilyl-Gruppe am Epoxidring auf dessen Stabilität und die Ringöffnung bei der Reaktion mit den Amiden IIa und IIb einen entscheidenden Einfluss ausübt, wandten wir uns noch den Epoxiden zu, bei denen der Silylrest in γ -Stellung zum Epoxidring steht. Es war zu erwarten, dass durch die Trennung des Silylrestes vom Reaktionszentrum durch zwei Methylen-gruppen eine mehr oder weniger grosse Analogie zu C-substituierten Epoxiden besteht.

Wir setzten 4-(Trimethylsilyl)-1,2-epoxybutan (XIa) [13] 2-Methyl-4-(trimethylsilyl)-1,2-epoxybutan (XIb) und 2-Phenyl-4-(trimethylsilyl)-epoxybutan (XIc) mit den *N*-Silylamiden IIa und IIb um, und erhielten durch Ringöffnung am terminalen C-Atom *N*-Methyl-*N*-[2-(trimethylsiloxy)-4-(trimethylsilyl)butyl]-formamid (XIIa), -acetamid (XIIb) sowie *N*-Methyl-*N*-[2-(methyl)-2-(trimethylsiloxy)-4-(trimethylsilyl)butyl]-acetamid (XIIc), *N*-Methyl-*N*-[2-(phenyl)-2-(trimethylsiloxy)-4-(tri-



	XIIa	XIIb	XIIc	XII d	XIIe
R	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ¹	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃

methylsilyl)butyl]-formamid (XIId) und -acetamid (XIIf). Zur Erhärtung der Konstitution wurden neben der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren die Verbindungen XIIa und XIId zu den entsprechenden Hydroxy-Derivaten entsilyliert, um eventuell weitere Aufschlüsse über die Struktur zu erhalten, da aus XIIa ein sekundärer und aus XIId ein tertiärer Alkohol zu erwarten war. Aus XIIa entstand *N*-Methyl-*N*-[2-(hydroxy)-4-(trimethylsilyl)butyl]-formamid (XIIIa) und aus XIId *N*-Methyl-*N*-[2-(hydroxy)-2-(phenyl)-4-(trimethylsilyl)butyl]-formamid (XIIIb), die elementaranalytisch und spektroskopisch identifiziert wurden.



XIIIa,b; XIIIa; R = H

XIIIb; R = C_6H_5

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten sind unter Feuchtigkeitsausschluss und in trockener Argonatmosphäre durchgeführt worden. Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert. IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer, Typ F 521 der Firma Perkin-Elmer; mit Ausnahme der Verbindungen IV, XIIIa und XIIIb wurden die IR-Spektren aller anderen Verbindungen als Film aufgenommen. ^1H -NMR-Spektren: Spektrometer A-60A und XL 100 der Fa. Varian, Darmstadt sowie WP80-CW der Fa. Bruker, Karlsruhe; interner Standard: Tetramethylsilan; als Lösungsmittel diente bei allen Verbindungen CDCl_3 mit Ausnahme bei XIIIa. Massenspektren: Varian MAT Bremen, Modell CH5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard Gaschromatographen, Modell 5750. Zur Trennung dienten 2.50 m lange Stahlsäulen vom 2 mm inneren Durchmesser, gepackt mit Silicongummi (SE 30, SE 52) jeweils auf Chromosorb W (AWDMCS), 80–100 mesh.

N-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)-carbonsäureamide IIa und IIb wurden nach Birkofer und Dickopp [7] dargestellt.

Allgemeine Darstellung der N-Methyl-N-[2-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)alkyl]-carbonsäureamide IIIa–IIIc, der N-Methyl-N-[1-(trimethylsiloxy)-3-(trimethylsilyl)propyl]-carbonsäureamide IXa–IXc, der N-Methyl-N-[2-(trimethylsiloxy)-4-(trimethylsilyl)butyl]-carbonsäureamide XIIa–XIIe und die Gewinnung des N-Methyl-N-[2-(trimethylsiloxy)-3-(trimethylsilyl)propyl]-formamids (VI)

Je 50 mmol der Silylamide IIa bzw. IIb werden in Gegenwart von 0.50 mmol Natrium-trimethylsilanolat, mit je 50 mmol der Silylepoxyde Ia und Ib bzw. der Silylaldehyde VIIa und VIIb, bzw. der Silylepoxyde XIa–XIc in einem mit Trockenrohr und Rückflusskühler versehenen Rundkölbchen erhitzt und anschliessend fraktioniert. Zur Synthese von IIIa–IIIc wird 48 h bei 90°C , von IXa–IXc 10 h bei 140°C und von XIIa–XIIe 8 h bei 140°C reagieren lassen. Zur Herstellung von VI lässt man 25 mmol IIa unter Zusatz von 0.25 mmol Natrium-trimethylsilanolat mit 25 mmol Va 9 h bei 120°C reagieren. (Siehe Tabelle 1 und 2).

IV: 1.00 g (3.80 mmol) IIIb werden mit 20 ml 10-proz. Salzsäure 5 h gerührt,

anschliessend dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, der Extrakt mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers und Umkristallisation des Rückstandes aus Petrolether (100–140°C) 600 mg (93%) IV vom Schmp. 103°C; verfilzte Nadelchen. IR (KBr): 1595 (CO), 1248 (SiMe₃), 1055 cm⁻¹ (prim-OH). ¹H-NMR: δ 3.20–4.00 (m, 4H, CHCH₂OH), 3.00 (s, 3H, CH₃N), 2.20 (s, 3H, CH₃CO), 0.10 (s, 9H, SiMe₃). MS (70 eV): *m/e* = 189 (3.1%; *M*⁺), 174 (22.5; *M*⁺ – CH₃), 73 (77; SiMe₃⁺). Gef.: C, 50.68; H, 9.88; N, 7.29; Si, 15.03. C₈H₁₉NO₂Si ber.: C, 50.75; H, 10.16; N, 7.40; Si, 14.83%.

3-(Trimethylsilyl)-epoxypropan (Va) wurde durch Epoxidierung von Allyltrimethylsilan nach Bock und Seidl [9] hergestellt.

2-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-propen. Zu 34.8 g (320 mmol) Trimethylchlorsilan und 6.0 g (250 mmol) Mg in 250 ml absol. THF werden langsam 32.0 g (210 mmol) α-Chlormethylstyrol in 50 ml absol. THF zugefügt. Nach beendeter Zugabe wird noch 12 h unter Rückfluss erhitzt und anschliessend das Reaktionsgemisch mit 300 ml eiskalter 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung vorsichtig hydrolysiert. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Ether wird abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 27.0 g (68%); Sdp. 75°C/4.5 Torr, *n*_D²⁵ 1.5100; ¹H-NMR: δ 7.4–7.8 (m, 5H, C₆H₅), 4.86, 5.15 (d, *J* 2 Hz, 2H, CH₂=C), 2.09 (s, 2H, CH₂) – 0.11 (s, 9H, SiMe₃). MS (70 eV): *m/e* 190 (16.7%; *M*⁺), 175 (9.2; *M*⁺ – CH₃), 73 (100; SiMe₃⁺), Gef.: C, 75.64; H, 9.52; Si, 14.66. C₁₂H₁₈Si ber.: C, 75.71; H, 9.53; Si, 14.75%.

Vb: Zu einer Lösung aus 19.0 g (100 mmol) 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen [11] in 100 ml Methylenchlorid liessen wir eine äquimolare Menge (100 mmol) MCIPBA in 50 ml Methylenchlorid unter Rühren zutropfen und über Nacht stehen. Anschliessend wird die Reaktionslösung auf ein Drittel eingengt, von ausgefallener *m*-Chlorbenzoesäure abgesaugt und das Filtrat mit 5-proz. Natronlauge mehrmals geschüttelt und schliesslich mit Wasser alkalifrei gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ fraktioniert man über eine 25 cm lange Vigreux Kolonne. 14.4 g (70%); Sdp. 61–63°C/0.2 Torr; *n*_D²⁰ 1.5025; IR: 1240 (SiMe₃), 840 cm⁻¹ (Epoxid). ¹H-NMR: δ 7.28 (s, br, 5H, C₆H₅), 3.55 (d, *J* 2 Hz, 1H, CH C₆H₅), 2.85–3.05 (m, 1H, CH), 0.40–1.50 (dvq, *J*_{AB} 14 Hz und *J* 6 Hz; 2H, CH₂), 0.06 (s, 9H, SiMe₃); MS (70 eV): *m/e* = 206 (3.5%; *M*⁺), 191 (19.8; *M*⁺ – CH₃), 73 (100; SiMe₃⁺). Gef.: C, 69.68; H, 8.66; Si, 13.59. C₁₂H₁₈OSi ber.: C, 69.84; H, 8.79; Si, 13.61%.

2-Methyl-3-(trimethylsilyl)-propanal (VIIIa) und 2-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-propanal (VIIIb) werden aus 1-Chlor-2-hydroxy-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-propan [14] bzw. 1-Chlor-2-hydroxy-2-phenyl-3-(trimethylsilyl)-propan nach Hudrlik und Withers [12] dargestellt.

Xa und Xb: Bei der Reaktion von VIIIb mit IIb entsteht das nicht trennbare Isomerengemisch Xa und Xb vom Sdp. 76–78°C/0.1 Torr, *n*_D²⁰ 1.4976; IR: 1630 (CO), 1250 cm⁻¹ (SiMe₃). ¹H-NMR: δ 7.10–7.60 (m, 5H, C₆H₅), 6.25 (t, *J* 1 Hz, 1H, CH; *Z*-Form), 6.53 (t, *J* 1 Hz, 1H, CH, *E*-Form), 1.70 (d, *J* 1.3 Hz; 2H, CH₂, *Z*-Form), 1.95 (d, *J* 1 Hz, 2H, CH₂, *E*-Form), 0.24, 0.14 (s, 9H, OSiMe₃), –0.10, –0.15 (s, 9H, SiMe₃). Durch Trennung der Isomeren im Massenspektrometer, das mit einem Gaschromatographen gekoppelt war, ergaben sich folgende Werte. MS (70 eV): *m/e* = 278 (22.6%; *M*⁺), 205 (10; *M*⁺ – 73), 191 (22.6; *M*⁺ – CH₂SiMe₃), 147 (19.4), 73 (100; SiMe₃⁺), 45 (13); MS (70 eV): *m/e* = 278 (30.9%; *M*⁺), 205 (9;

$M^+ - 73$), 190 (7.2), 175 (5.4), 147 (16.4), 73 (100; SiMe_3^+), 45 (18). Gef.: C, 64.62; H, 9.18; Si, 20.08. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ ber.: C, 64.68; H, 9.41; Si, 20.17%.

XIa: 4-(Trimethylsilyl)-1-buten [15] wurde nach Bažant und Matoušek [13] zu XIa epoxidiert.

XIb: In eine Lösung von 14.20 g (100 mmol) 2-Methyl-4-(trimethylsilyl)-1-buten in 100 ml Methylenchlorid, dargestellt durch Umsetzung von Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid und 3-Chlor-2-methyl-1-propen, tropft man unter Eiskühlung langsam eine äquimolare Menge MCIPBA in 150 ml Methylenchlorid. Nach 2 h wird abgesaugt und wie üblich (s. Vb) aufgearbeitet. Ausb. 11.8 g (75%); Sdp. $103^\circ\text{C}/96$ Torr, n_{D}^{20} 1.4252; IR: 1240 (SiMe_3), 850 cm^{-1} (Epoxid), $^1\text{H-NMR}$: δ 2.85 (s, br, 2H, C-CH_2), 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.0–1.75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 0.25–0.75 (m,

 2H, CH_2Si), 0.10 (s, 9H, SiMe_3), MS (70 eV): $m/e = 158$ (3% M^{++}), 143 (34.2; $M^+ - \text{CH}_3$), 73 (100; SiMe_3^+). Gef.: C, 60.54; H, 11.23; Si, 17.81. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSi}$ ber.: C, 60.69; H, 11.46; Si, 17.74%.

2-Phenyl-4-(trimethylsilyl)-1-buten. Zu einer Grignardlösung aus 34.0 g (280 mmol) Trimethylsilylmethylchlorid und 6.0 g (25 mmol) Mg in 200 ml absol. THF werden unter Rückfluss langsam 30.5 g (200 mmol) α -Chlormethylstyrol, gelöst in 50 ml absol. THF getropft und anschliessend 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Hydrolysieren mit 300 ml 10-proz. Ammoniumchloridlösung wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase 3 mal mit je 50 ml Ether extrahiert, zuletzt werden die vereinigten organischen Phasen 3 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Fraktionieren des Rückstandes werden 31.2 g (76.5%) von 2-Phenyl-4-(trimethylsilyl)-1-buten erhalten. Sdp. $46^\circ\text{C}/0.15$ Torr, n_{D}^{20} 1.5080. IR: 3100–3000 ($\text{C}=\text{C}$), 1240 (SiMe_3); $^1\text{H-NMR}$: δ 7.20–7.70 (m, 5H, C_6H_5), 5.12–5.40 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.35–2.75 (m, 2H, CH_2C), 0.50–0.90 (m, 2H, CH_2Si), 0.00 (s, 9H, SiMe_3). MS (70 eV): $m/e = 204$ (10.9; M^{++}), 189 (18.2; $M^+ - \text{CH}_3$), 135 (23.6); 73 (100; SiMe_3^+). Gef.: C, 76.20; H, 9.61; Si, 13.72. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Si}$ ber.: C, 76.44; H, 9.87; Si, 13.75%.

XIc: Eine Lösung von 10.2 g (50 mmol) 2-Phenyl-4-(trimethylsilyl)-1-buten im 50 ml absol. Benzol lässt man langsam unter Eiskühlung zu einer äquimolaren Lösung von MCIPBA in 150 ml absol. Benzol tropfen und rührt anschliessend noch eine weitere h. Nach Einengen der Reaktionslösung auf etwa ein Drittel wird die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der schmierige Rückstand wird mehrmals mit trockenem *n*-Hexan extrahiert und nach Abziehen der flüchtigen Anteile in Kugelrohr fraktioniert. Ausb. 8.0 g (72%), Sdp. $60\text{--}65^\circ\text{C}/0.05$ Torr, n_{D}^{20} 1.4991, IR: 1240 (SiMe_3), 860 cm^{-1} (Epoxid); $^1\text{H-NMR}$: δ 7.30–7.75 (m, 5H, C_6H_5), 2.97 (s, br, 2H, C-CH_2), 1.60–2.50 (m, 2H, CH_2C),

 0.40–0.80 (m, 2H, CH_2Si), 0.00 (s, 9H, SiMe_3). MS (70 eV): $m/e = 220$ (4.8%; M^{++}), 205 (11.3; $M^+ - \text{CH}_3$), 192 (32.2), 177 (12.0), 73 (100; SiMe_3^+). Gef.: C, 70.86; H, 9.02; Si, 12.52. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OSi}$ ber.: C, 70.85; H, 9.15; Si, 12.74%.

XIIIa: 2.75 g (10 mmol) XIIa werden in 50 ml absol. Methanol 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 1.9 g (94%) reines XIIIa als zähflüssiges Öl. n_{D}^{24} 1.4632. IR(CCl_4): 1660 (CO), 1240 (SiMe_3), 1080 cm^{-1} (sec. OH); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 8.10 (s, 1H, CHO), 4.65 (s, 1H, OH), 2.85–3.90 (m, 3H, CHCH_2N), 2.70 (s, 3H, CH_3N), 0.10–1.50 (m, 4H, CH_2CH_2), 0.00 (s, 9H, SiMe_3). MS (70 eV): $m/e = 203$ (0.2%, M^{++}), 188 (2; $M^+ - \text{CH}_3$), 116 (4), 103 (6),

TABELLE 1

SIEDEPUNKTE, BRECHUNGSINDIZES, AUSBEUTEN, SUMMENFORMELN UND ELEMENTARANALYSEN DER VERBINDUNGEN IIIa-IIIc, VI, IXa-IXc UND XIIa-XIle

Verbindung	Sdp. (°C/ Torr)	Brechungsindex n_D^{20}	Ausbeute (%)	Summenformel	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))			
					C	H	N	Si
IIIa	71/0.15	1.4512	38	$C_{10}H_{25}NO_2Si_2$	48.42 (48.53)	10.03 (10.18)	5.65 (5.66)	22.66 (22.70)
IIIb	59/0.20	1.4491	52	$C_{11}H_{27}NO_2Si_2$	50.60 (50.52)	9.92 (10.40)	5.36 (5.36)	21.46 (21.48)
IIIc	66/0.20	1.4531	48	$C_{11}H_{27}NO_2Si_2$	50.44 (50.52)	10.32 (10.40)	5.44 (5.36)	21.49 (21.48)
VI	80/0.20	1.4482 ^a	50	$C_{11}H_{27}NO_2Si_2$	50.65 (50.52)	10.37 (10.40)	5.27 (5.36)	21.50 (21.48)
IXa	83/0.40	1.4460	59	$C_{12}H_{29}NO_2Si_2$	52.38 (52.31)	10.50 (10.61)	5.05 (5.08)	20.31 (20.39)
IXb	71/0.30	1.4462	71	$C_{13}H_{31}NO_2Si_2$	53.86 (53.92)	10.59 (10.79)	4.77 (4.84)	19.25 (19.40)
IXc	107/0.03	-	45	$C_{17}H_{31}NO_2Si_2$	60.34 (60.43)	9.01 (9.25)	4.03 (4.16)	16.82 (16.62)
XIIa	72/0.42	1.4482	74	$C_{12}H_{29}NO_2Si_2$	52.36 (52.31)	10.50 (10.61)	5.21 (5.08)	20.43 (20.39)
XIIb	81/0.33	1.4500	68	$C_{13}H_{31}NO_2Si_2$	53.76 (53.92)	10.59 (10.79)	4.88 (4.84)	19.20 (19.40)
XIIc	96/0.38	1.4502	81	$C_{14}H_{33}NO_2Si_2$	55.30 (55.39)	10.81 (10.96)	4.63 (4.61)	18.38 (18.50)
XIIId	131/0.02	-	61	$C_{18}H_{33}NO_2Si_2$	61.69 (61.47)	9.52 (9.45)	4.10 (3.98)	16.12 (15.97)
XIIe	115/0.01	1.4935	59	$C_{19}H_{35}NO_2Si_2$	62.28 (62.41)	9.40 (9.65)	3.70 (3.83)	15.18 (15.36)

^a n_D^{20} .

TABELLE 2
IR-, ^1H -NMR- UND MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN IIIa-IIIc, VI, IXa-IXc, UND XIIa-XIle

Verbindung	IR (Film) (cm^{-1})	^1H -NMR (δ -Werte) (in CDCl_3)	MS
IIIa	1652 (CO), 1245 (SiMe_3)	8.04 (s, 1H, CHO), 3.44–4.00 (m, 3H, CHCH_2), 2.88 (s, 3H, CH_3N), 0.12 (s, 18H, 2SiMe_3)	247 (2%, M^{++}), 232 (9, $M^+ - \text{CH}_3$) 75 (53, Me_2SiOH^+), 73 (100, SiMe_3^+) 261 (57%, M^+), 246 (20, $M^+ - \text{CH}_3$)
IIIb	1630 (CO), 1240 (SiMe_3)	3.30–4.20 (m, 3H, CHCH_2), 3.05 (s, 3H, CH_3N), 2.20 (s, 3H, CH_3CO), 0.20 (s, 18H, 2SiMe_3)	147 (53), 73 (100, SiMe_3^+) 261 (0.5%, M^{++}), 246 (6.8, $M^+ - \text{CH}_3$), 217 (9.6), 147 (25), 73 (100, SiMe_3^+)
IIIc	1660 (CO), 1240 (SiMe_3)	8.05 (s, 1H, CHO), 4.00–4.50 (m, CHOSi), 3.00 (s, 3H, CH_3N), 2.60–2.85 (m, 1H, CHSi), 1.18 (d, J 7 Hz, 3H, CH_3), 0.10, 0.15 (s, 18H, 2SiMe_3)	261 (0.1%, M^{++}), 246 (9.6, $M^+ - \text{CH}_3$), 147 (36.5), 101 (33.6), 73 (100, SiMe_3^+) 275 (3%, M^{++}), 260 (4, $M^+ - \text{CH}_3$), 73 (67, SiMe_3^+)
VI	1670 (CO), 1240 (SiMe_3)	7.95 (s, 1H, CHO), 3.01–4.20 (m, 3H, CHCH_2N), 2.92 (s, 3H, CH_3N), 0.85 (d, J 7 Hz, 2H, CH_2Si), 0.08 (s, 9H, OSiMe_3), 0.05 (s, 9H, SiMe_3)	261 (0.1%, M^{++}), 246 (9.6, $M^+ - \text{CH}_3$), 147 (36.5), 101 (33.6), 73 (100, SiMe_3^+) 275 (3%, M^{++}), 260 (4, $M^+ - \text{CH}_3$), 73 (67, SiMe_3^+)
IXa	1680 (CO), 1250 (SiMe_3)	8.15 (s, 1H, CHO), 4.40 (d, J 8 Hz, 1H, CHOSi), 2.80–2.90 (m, 1H, CHCH_3), 2.75 (s, 3H, CH_3N), 1.00 (d, J 7 Hz, 3H, CH_3C), 0.75 (d, J 7 Hz, 2H, CH_2), 0.10 (s, 9H, OSiMe_3), 0.00 (s, 9H, SiMe_3)	261 (0.1%, M^{++}), 246 (9.6, $M^+ - \text{CH}_3$), 147 (36.5), 101 (33.6), 73 (100, SiMe_3^+) 275 (3%, M^{++}), 260 (4, $M^+ - \text{CH}_3$), 73 (67, SiMe_3^+)
IXb	1640 (CO), 1240 (SiMe_3)	5.75 (d, J 9 Hz, 1H, CHOSi), 2.83 (s, 3H, CH_3N), 2.14 (s, 3H, CH_3CO), 0.30–1.30 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_2$) 0.10 (s, 9H, OSiMe_3), 0.01 (9H, SiMe_3)	289 (1.5%, M^{++}), 2.74 (2.3, $M^+ - \text{CH}_3$), 73 (67, SiMe_3^+)

IXc	1670 (CO), 1245 (SiMe ₃)	8.17 (s, 1H, CHO), 7.10–7.61 (m, 5H, C ₆ H ₅), 4.95, 5.00 (d, <i>J</i> 9 Hz, 1H, CHOSi), 2.70–3.55 (m, 4H, CHNCH ₃), 0.50–1.50 (m, 2H, CH ₂ Si), 0.20 (s, 9H, OSiMe ₃), –0.25 (s, 9H, SiMe ₃)	337 (3%, M ⁺), 322 (1.2, M ⁺ – CH ₃), 73 (51, SiMe ₃ ⁺)
XIIa	1670 (CO), 1240 (SiMe ₃)	7.95 (s, 1H, CHO), 3.50–3.75 (m, 1H, CH), 3.13 (d, <i>J</i> 6 Hz, 2H, CH ₂ N), 2.85 (s, 3H, CH ₃ N), 1.10–1.60 (m, 2H, CH ₂ C), 0.24–0.60 (m, 2H, CH ₂ Si), 0.00 (s, 9H, OSiMe ₃), –0.10 (s, 9H, SiMe ₃)	275 (0.1%, M ⁺), 260 (9, M ⁺ – CH ₃), 203 (7.8), 145 (69), 115 (22), 73 (90.6, SiMe ₃ ⁺)
XIIb	1640 (CO), 1240 (SiMe ₃)	2.70–4.00 (m, 3H, CHCH ₂ N), 2.98 (s, 3H, CH ₃ N), 2.10 (s, 3H, CH ₃ CO), 1.10–1.70 (m, 2H, CH ₂ C), 0.30–0.80 (m, 2H, CH ₂ Si), 0.10 (s, 9H, OSiMe ₃) 0.00 (s, 9H, SiMe ₃)	289 (1%, M ⁺), 274 (18, M ⁺ – CH ₃), 203 (7), 159 (68), 73 (96, SiMe ₃ ⁺)
XIIc	1670 (CO), 1260 (SiMe ₃)	3.30–3.90 (m, 2H, CH ₂ N), 3.15 (s, 3H, CH ₃ N), 2.15 (s, 3H, CH ₃ CO), 1.25–1.90 (m, 2H, CH ₂ C), 1.20 (s, 3H, CH ₃ C), 0.30–0.80 (m, 2H, CH ₂ Si), 0.10 (s, 9H, OSiMe ₃), 0.00 (s, 9H, SiMe ₃)	303 (1%, M ⁺), 288 (9, M ⁺ – CH ₃), 214 (32.2), 159 (55.6), 147 (24.4), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
XIId	1640 (CO), 1240 (SiMe ₃)	7.95 (s, 1H, CHO), 7.50 (s, br, 5H, C ₆ H ₅), 3.30–4.35 (m, 2H, CH ₂ N), 2.62 (s, 3H, CH ₃), 1.75–2.25 (m, 2H, CH ₂ C), 0.30–1.00 (m, 2H, CH ₂ Si), 0.18 (s, 9H, OSiMe ₃), –0.05 (s, 9H, SiMe ₃)	351 (3.2%, M ⁺), 336 (4.8, M ⁺ – CH ₃), 279 (42), 191 (15), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
XIIe	1680 (CO), 1250 (SiMe ₃)	7.50 (s, 5H, C ₆ H ₅), 3.62–3.92 (m, 2H, CH ₂ N), 1.50–2.30 (m, 5H, CH ₂ und CH ₃ CO), 0.35–1.00 (m, 2H, CH ₂ Si), 0.22 (s, 9H, OSiMe ₃), 0.02 (s, 9H, SiMe ₃)	365 (3%, M ⁺), 350 (7.1, M ⁺ – CH ₃), 279 (54), 191 (17), 159 (48) 147 (20), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)

73 (100; SiMe_3^+). Gef.: C, 53.07; H, 10.16; N, 6.71; Si, 14.02. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ ber.: C, 53.11; H, 10.48; N, 6.88; Si, 13.80%.

XIIIb: 3.51 g (10 mmol) **XIIId** werden in 50 ml 10-proz. Salzsäure bei 40°C 4 h gerührt. Die organische Phase nimmt man anschliessend in Diethylether auf und wäscht mehrmals mit wenig Wasser. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Ethers wird der Rückstand aus Petrolether (100–140°C) umkristallisiert. Ausb. 2.24 g (80%); farblose Kristalle vom Schmp. 89°C; $^1\text{H-NMR}$: δ 7.89 (s, 1H, CHO), 7.15–7.55 (m, 5H, C_6H_5), 3.50–3.66 (m, 2H, CH_2N), 2.75, 3.42 (s, 1H, OH), 2.60 (s, 3H, CH_3N), 1.6–2.1 (m, 2H, CH_2C), 0.10–0.80 (m, 2H, CH_2Si), –0.03 (s, 9H, SiMe_3); MS (70 eV): $m/e = 279$ (2.6%; M^{+}), 264 (3.8; $M^{+} - \text{CH}_3$), 207 (25.6), 191 (33.3), 178 (15.4), 73 (100; SiMe_3^+). Gef.: C, 64.50; H, 8.94; N, 4.92; Si, 9.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}$ ber.: C, 64.47; H, 9.02; N, 5.01; Si, 10.05%.

Dank

Den Herren Dr. H. Haddad und Dr. A. Steigel danken wir für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Herrn Dr. G. Schmidtberg für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 L. Birkofer und V. Foremny, Z. Chem., 23 (1983) 250
- 2 L. Birkofer und H. Dickopp, Chem. Ber., 102 (1969) 14.
- 3 J.J. Eisch und J.T. Trainor, J. Org. Chem., 28 (1963) 2870.
- 4 J.J. Eisch und J.E. Galle, J. Org. Chem., 41 (1976) 2615.
- 5 T. Tsuruta, S. Inoue und H. Koenuma, Makrom. Chem. 112 (1968) 58.
- 6 A.R. Bassindale, A.G. Brook, P. Chen und J. Lennon, J. Organomet. Chem., 94 (1975) C21.
- 7 L. Birkofer und H. Dickopp, Chem. Ber., 101 (1968) 3579.
- 8 A.W.P. Jarvie, Organomet. Chem. Rev. A, 6 (1970) 153.
- 9 H. Bock und H. Seidl, J. Organomet. Chem., 13 (1968) 87.
- 10 E.W. Abel und R.J. Rowley, J. Organomet. Chem., 84 (1975) 199.
- 11 R.M.G. Roberts und F. el Kaissi, J. Organomet. Chem., 12 (1968) 79.
- 12 P.F. Hudrlik und C.P. Withers, Tetrahedron Lett., (1976) 29.
- 13 V. Bažant und V. Matoušek, Coll. Czech. Comm., 24 (1959) 3758.
- 14 S.I. Sadykh-Zade, L.V. Nozdrina und A.D. Petrov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 118 (1958) 723; Chem. Abstr., 52 (1958) 11805f.
- 15 Ch.R. Hauser und Ch.R. Hance, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 5091.