

Baseninduzierte 1,2-Hydridverschiebungen vom Silicium zum Kohlenstoff: „Anomale“ Substitutionsreaktionen an (Halogenmethyl)diorganylsilanen

Reinhold Tacke*, Hartwig Lange und Moayad T. Attar-Bashi

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 12. Mai 1982

$(C_6H_5)_2Si(H)CH_2X$ (**1a**: X = Cl; **1b**: X = I) und $C_6H_5(CH_3)Si(H)CH_2Cl$ (**10**) reagieren mit $LiOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**2b**) zu den Alkoxysilanen $(C_6H_5)_2Si(CH_3)OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**5**) bzw. $C_6H_5(CH_3)_2SiOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**12**). Die Bildung dieser unerwarteten Reaktionsprodukte wird durch einen nucleophilen Angriff des Alkoxids am Si-Atom gedeutet, dem sich eine intramolekulare 1,2-Hydridverschiebung vom Si zum C und Eliminierung von Cl^- anschließt. Mit weichen Basen, wie z. B. I^- und $^-SCH_2CH_2N(CH_3)_2$, wurden dagegen „normale“ Substitutionsreaktionen am C-Atom der $SiCH_2Cl$ -Gruppe beobachtet.

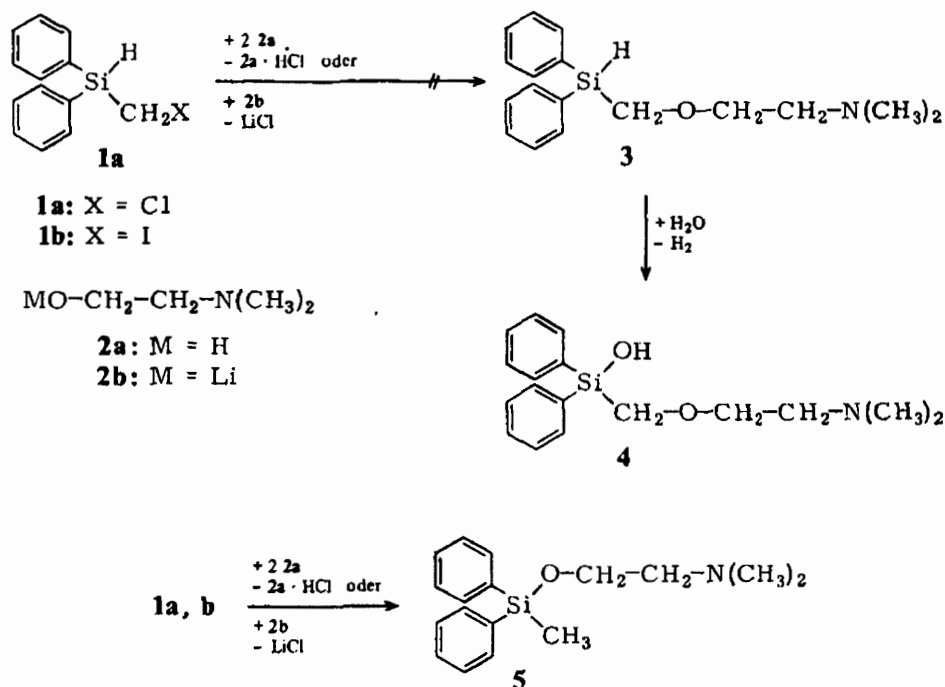
Base Induced 1,2-Hydride Shifts from Silicon to Carbon: "Anomalous" Substitution Reactions with (Halomethyl)diorganosilanes

$(C_6H_5)_2Si(H)CH_2X$ (**1a**: X = Cl; **1b**: X = I) and $C_6H_5(CH_3)Si(H)CH_2Cl$ (**10**) react with $LiOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**2b**) to give the alkoxy silanes $(C_6H_5)_2Si(CH_3)OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**5**) and $C_6H_5(CH_3)_2SiOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**12**), respectively. The formation of these unexpected reaction products is interpreted by a nucleophilic attack of the alkoxide at the Si atom, followed by an intramolecular 1,2-hydride shift from Si to C and elimination of Cl^- . However, with soft bases [for example I^- and $^-SCH_2CH_2N(CH_3)_2$] "normal" substitution reactions at the C atom of the $SiCH_2Cl$ group were observed.

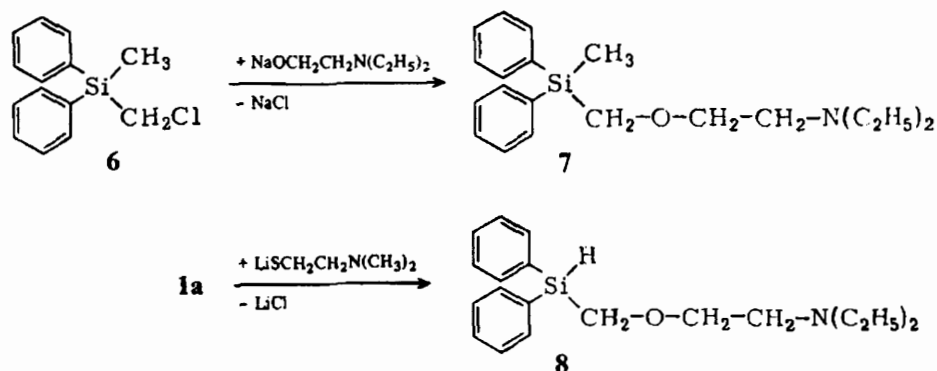
Im Rahmen unserer Arbeiten über sila-substituierte Pharmaka war das potentielle Parasympatholyticum **4** ein wünschenswertes Synthesziel. In Anlehnung an ein in Lit.¹⁾ beschriebenes Verfahren zum Aufbau von $Si-CH_2-O-CH_2-CH_2-NR_2$ -Einheiten sollte zunächst versucht werden, durch Umsetzung von (Chlormethyl)diphenylsilan (**1a**) mit metalliertem 2-(Dimethylamino)ethanol Verbindung **3** darzustellen, um diese dann anschließend zu **4** zu hydrolysieren.

Zu unserer Überraschung ließ sich der erstgenannte Reaktionsschritt jedoch nicht realisieren: Die Umsetzung von **1a** mit **2b** führte sowohl in Petrolether und Ether als auch in THF ausschließlich (¹H-NMR-Kontrolle) zu dem Alkoxysilan **5**, das wir bereits früher auf einem anderen Wege erhalten hatten (vgl. Lit.²⁾). Die Überführung von **1a** in **5** gelingt sogar ohne vorherige Metallierung des Aminoalkohols – und dies in Ether und Petrolether selbst bei Raumtemperatur. Ein vollständiger Umsatz von **1a** läßt sich unter den letztgenannten Bedingungen allerdings nur mit einem Überschuß von **2a** erzielen. Setzt man **2b** anstelle von **1a** mit dem entsprechenden (Iodmethyl)silan **1b**

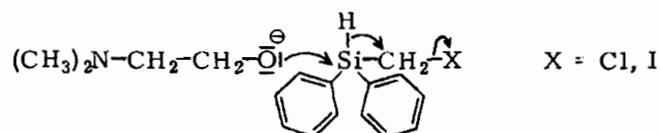
(leicht zugänglich durch Reaktion von **1a** mit NaI) um, so beobachtet man ebenfalls die Bildung von **5**. Diese überraschenden Ergebnisse veranlaßten uns zu weiteren Untersuchungen.



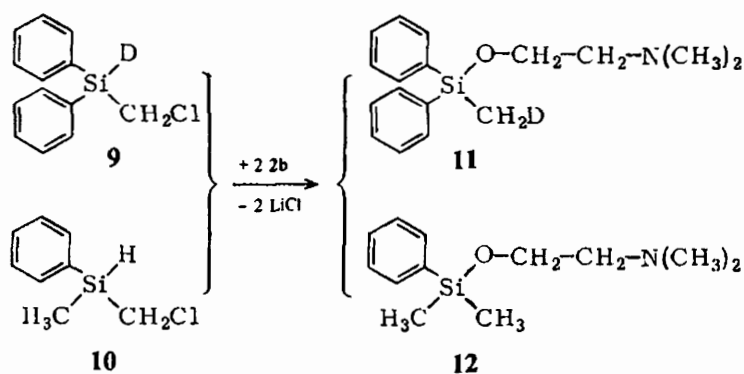
Die Tatsache, daß **3** eine thermisch recht stabile Verbindung ist – wir konnten sie kürzlich auf einem anderen Reaktionsweg erhalten³⁾ – läßt darauf schließen, daß **5** kein aus primär gebildetem **3** hervorgegangenes thermisches Umlagerungsprodukt ist, d. h. eine nucleophile Substitution am C-Atom der ClCH₂-Gruppe von **1a** (bzw. der ICH₂-Gruppe von **1b**) nicht stattgefunden hat. Dies überrascht insofern, als die Umsetzung von (Chlormethyl)methyldiphenylsilan (**6**) mit NaOCH₂CH₂N(C₂H₅)₂ in siedendem 2-(Diethylamino)ethanol gemäß Lit.¹⁾ in 46proz. Ausbeute zu Verbindung **7** führt. Ein „normales“ Substitutionsprodukt entsteht ebenfalls bei der Reaktion von **1a** mit dem Thiolat LiSCH₂CH₂N(CH₃)₂: Wir fanden, daß (C₆H₅)₂Si(H)CH₂Cl – unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung von **1a** mit **2b** – mit dem thioanalogen Nucleophil LiSCH₂CH₂N(CH₃)₂ einheitlich zu dem Silan **8** reagiert.



Das ungewöhnliche Reaktionsverhalten von **2a, b** gegenüber **1a, b** erinnert an einige „anomale“ nucleophile Substitutionsreaktionen, die bei der Umsetzung von $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$, $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{SiH}_2$, $\text{XCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br und I}$), $(\text{ClCH}_2)_2\text{CH}_3\text{SiH}$ und $\text{ClCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ mit starken Basen beobachtet wurden⁴⁻⁹. Entsprechend den in Lit.⁴⁻⁹ formulierten Überlegungen lassen sich auch die von uns gefundenen Reaktionen als nucleophiler Angriff des Alkoxid-Ions $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ am Si-Atom von **1a, b** deuten, dem sich eine intramolekulare 1,2-Hydridverschiebung und Eliminierung von Cl^- anschließen.



Im Einklang mit diesen Vorstellungen stehen die Ergebnisse von Kreuzungsexperimenten, bei denen Gemische von äquivalenten Mengen der deuteriummarkierten Verbindung **9** und (Chlormethyl)methylphenylsilan (**10**) mit stöchiometrischen Mengen $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ umgesetzt wurden: Als Produkte erhielt man die deuteriumhaltige Verbindung **11** und das Silan **12**. Der Deuteriumnachweis erfolgte dabei über NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen.



Die voranstehenden Ausführungen zeigen, daß baseninduzierte 1,2-Hydridverschiebungen vom Silicium zum Kohlenstoff nicht nur auf die wenigen, bisher nur für (Chlormethyl)silan sowie mono- und dialkylsubstituierte (Halogenmethyl)silane beschriebenen Fälle beschränkt sind, sondern ebenso mit (Halogenmethyl)alkylaryl- und (Halogenmethyl)diarylsilanen ablaufen können. Bei den von uns untersuchten Systemen stellt die von einer 1,2-Hydridverschiebung begleitete „anomale“ nucleophile Substitution durch $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sogar den einzigen nachweisbaren Reaktionsablauf dar (^1H -NMR-Kontrolle der Rohprodukte), während die in Lit.⁴⁻⁷ beschriebenen Reaktionen offensichtlich nicht einheitlich ablaufen und zu mindestens zwei Produkten führen. Der „Normalfall“ scheint jedoch auch bei den (Halogenmethyl)alkylaryl- und (Halogenmethyl)diarylsilanen die nucleophile Substitution am C-Atom der ClCH_2 -Gruppe zu sein, wie dies z. B. in den Reaktionen von **1a** mit $\text{LiSCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu **8** bzw. von **1a** mit NaI zu **1b** zum Ausdruck kommt. In gleicher Weise reagieren auch primäre und sekundäre Amine: So liefert etwa die Umsetzung von **1a** mit Piperidin Diphe-

nyl(piperidinomethyl)silan, und **10** reagiert mit Isopropylamin zu [(Isopropylamino)methyl]methylphenylsilan¹⁰). Die in Lit.⁹⁾ geäußerte Vermutung, daß Nucleophile aus der Gruppe der *harten Basen* (Halogenmethyl)silane bevorzugt am Si-Atom angreifen und *weiche Basen* zu „normalen“ Substitutionsreaktionen am C-Atom der ClCH₂-Gruppe führen, wird durch unsere Ergebnisse gestützt.

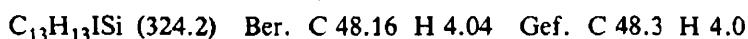
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung durch Personal- und Sachmittel, der Bayer AG für die Bereitstellung von Chemikalien. Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Ernst gilt unser Dank für die ¹³C-NMR-spektroskopischen Messungen. M. T. A.-B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Brechungsindices: Abbé-Refraktometer der Fa. Zeiss. – ¹H-NMR-Spektren (90 MHz): Bruker-HFX-90-Gerät. – ¹³C-NMR-Spektren (100.6 MHz): Bruker-WM-400-Gerät. – IR-Spektren: AccuLab-T.-M.-9-Gerät der Fa. Beckman. – Massenspektren (70 eV): MS-9-Gerät der Fa. AEI. – Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (trockener Stickstoff) in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

(Chlormethyl)diphenylsilan (**1a**): Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine in Lit.¹¹⁾ beschriebene Methode: Zu einer Suspension von 12.5 g (0.33 mol) LiAlH₄ in 400 ml Ether tropft man innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 303.9 g (1.14 mol) Chlor(chlormethyl)diphenylsilan in 500 ml Ether, wobei die Mischung Siedetemperatur erreicht. Es wird 5 h unter Rückfluß weitergerührt, vom ausgefallenen Salz filtriert und das Filtrat zu 850 ml 6.5proz. Salzsäure (auf 0°C temperiert) gegeben. Man trennt die etherische Lösung ab, extrahiert die wässrige Phase mit 400 und sodann mit 200 ml Ether, wäscht die vereinigten etherischen Extrakte zweimal mit je 50 ml Wasser neutral, trocknet mit Na₂SO₄, verdampft das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand fraktionierend i. Vak. über eine Vigreux-Kolonne. Die Redestillation der Hauptfraktion ergibt 216.6 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 101–102°C/0.1 Torr (Lit.¹¹⁾ 175–180°C/15 Torr), $n_D^{20} = 1.591$ (Lit.¹¹⁾ 1.5842). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.10 (d, *J* ≈ 3 Hz, 2H; SiCH₂Cl), 4.97 (t, *J* ≈ 3 Hz; 1H; SiH), 7.0–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – IR (Film): 2140 cm⁻¹ (νSiH).

(Iodmethyl)diphenylsilan (**1b**): Zu einer Suspension von 80.0 g (0.53 mol; Überschuß) NaI (aus Aceton umkristallisiert) in 250 ml Aceton gibt man 81.5 g (0.35 mol) **1a** und rührt 20 h unter Rückfluß. Dann entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, versetzt den Rückstand mit 500 ml Petrolether, filtriert, engt das Filtrat ein und destilliert i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 101.0 g (89%) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 128–130°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.634$. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.24 (d, *J* ≈ 4 Hz, 2H; SiCH₂I), 5.19 (t, *J* ≈ 4 Hz, 1H; SiH), 7.0–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – MS: *m/e* = 324 (M⁺).



[2-(Dimethylamino)ethoxy]methyldiphenylsilan (**5**):

a) Durch Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit LiOCH₂CH₂N(CH₃)₂: Eine Lösung von Lithium-2-(dimethylamino)ethanolat – hergestellt aus 4.46 g (50.0 mmol) 2-(Dimethylamino)ethanol in 70 ml THF und 21.35 g einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium (50.0 mmol BuLi) in Hexan – wird unter Eiskühlung und Rühren zu 11.64 g (50.0 mmol) **1a** bzw. 16.21 g (50.0 mmol) **1b** in 30 ml THF getropft. Man rührt 4 h bei 20°C weiter, verdampft die Lösungsmittel unter vermindertem Druck, versetzt den Rückstand mit 200 ml Petrolether (35–70°C) und filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand (¹H-NMR-spektroskopisch ein-

heitlich) im Kugelrohrverdampfer destilliert. Ausb. 13.1 g (92%) bzw. 12.3 g (86%). Die Eigenschaften der Produkte stimmen mit denen von authentischem **5**²⁾ überein.

b) *Durch Umsetzung von 1a bzw. 1b mit HOCH₂CH₂N(CH₃)₂*: 11.64 g (50.0 mmol) **1a** bzw. 16.21 g (50.0 mmol) **1b** werden unter Rühren und Eiskühlung zu 89.1 g (1.0 mol) 2-(Dimethylamino)ethanol getropft. Man läßt 20 h bei 20°C weiterrühren, entfernt das nicht umgesetzte Reagenz bei 70°C i. Vak. und versetzt mit 200 ml Petrolether. Man dekantiert von dem sich absetzenden, nur schlecht kristallisierenden Öl, wäscht dieses zweimal mit je 50 ml Petrolether, vereinigt die organischen Extrakte, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand (¹H-NMR-spektroskopisch einheitlich) im Kugelrohrverdampfer. Ausb. 11.2 g (78%) bzw. 10.8 g (76%). Die Eigenschaften der Produkte stimmen mit denen von authentischem **5**²⁾ überein.

[2-(Dimethylamino)ethylthiomethyl]diphenylsilan (8): Zu 6.00 g (57.0 mmol) 2-(Dimethylamino)ethanethiol in 20 ml Ether tropft man bei 0°C unter Rühren innerhalb von 15 min ein Gemisch aus 20 ml THF und 24.34 g einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium (57.0 mmol BuLi) in Hexan. Nachdem weitere 30 min bei 20°C gerührt wurde, tropft man die so erhaltene Suspension bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 13.27 g (57.0 mmol) **1a** in 70 ml THF, rührt 4 h bei 20°C, entfernt die Lösungsmittel i. Vak., versetzt den Rückstand mit 100 ml Petrolether, filtriert vom LiCl ab, engt das Filtrat ein und destilliert den Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen. Ausb. 13.1 g (76%) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 165–168°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.579$. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.12 (s, 6H; NCH₃), 2.26 (d, *J* ≈ 3 Hz, 2H; SiCH₂S), 2.4–2.5 (m, AA'BB'-System mit Zentrum bei 2.46, 4H; SCH₂CH₂N), 4.91 (t, *J* ≈ 3 Hz, 1H; SiH), 7.2–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – MS: *m/e* = 301 (M⁺). – IR (Film): 2120 cm⁻¹ (νSiH).

C₁₇H₂₃NSSi (301.5) Ber. C 67.72 H 7.69 N 4.65 S 10.63 Si 9.31
Gef. C 68.3 H 7.7 N 4.4 S 10.4 Si 9.2

(Chlormethyl)deuteriodiphenylsilan (9): Die Darstellung erfolgte in Analogie zu **1a** durch Umsetzung von Chlor(chlormethyl)diphenylsilan mit LiAlD₄ (Merck, Art. 5664, Deuterierungsgrad min. 98%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.11 (s, 2H; SiCH₂Cl), 7.0–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – IR (Film): 1560 cm⁻¹ (νSiD).

(Chlormethyl)methylphenylsilan (10): Die Darstellung erfolgte in Analogie zu **1a** durch Umsetzung von Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan mit LiAlH₄. Sdp. 45–47°C/0.05 Torr (Lit.¹¹⁾ 99–100°C/14 Torr, $n_D^{20} = 1.531$ (Lit.¹¹⁾ 1.5326). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.46 (d, *J* ≈ 5 Hz, 3H; SiCH₃), 2.91 (d, *J* ≈ 3 Hz, 2H; SiCH₂Cl), 4.47 (m, 1H; SiH), 7.1–7.6 (m, 5H; SiC₆H₅). – IR (Film): 2130 cm⁻¹ (νSiH).

Kreuzungsexperiment: Eine Lösung von **2b** – hergestellt durch Umsetzung von 8.24 g (92.4 mmol) 2-(Dimethylamino)ethanol in 120 ml THF mit 39.46 g einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium (92.4 mmol BuLi) in Hexan – wird zu einer siedenden Lösung von 10.80 g (46.2 mmol) **9** und 7.89 g (46.2 mmol) **10** in 50 ml THF getropft. Man rührt 1 h unter Rückfluß weiter, entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, versetzt den Rückstand mit 200 ml Petrolether, filtriert vom ausgefallenen LiCl ab und engt i. Vak. ein. Durch mehrmalige fraktionierende Vakuumdestillation erhält man *Deuteriomethyl[2-(dimethylamino)ethoxy]diphenylsilan (11)* und *[2-(Dimethylamino)ethoxy]dimethylphenylsilan (12)* in NMR-spektroskopisch reiner Form.

11: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.58 (1:1:1-Triplett, *J*_{H,D} = 2 Hz, 2H; SiCH₂D), 2.14 (s, 6H; NCH₃), 2.40 (t, *J* = 6 Hz, 2H; CCH₂N), 3.73 (t, *J* = 6 Hz, 2H; OCH₂C), 7.2–7.7 (m, 10H; SiC₆H₅). – ¹³C¹H₁-NMR (C₆D₆) für den Si-Me-Bereich: δ = -2.95 (1:1:1-Triplett, *J*_{C,D} = 18.3 Hz, rel. Intens. ≈ 97%; SiCH₂D) und -2.67 (s, rel. Intens. ≈ 3%; SiCH₃); das gleiche Intensitätsverhältnis SiCH₂D/SiCH₃ findet sich auch im ¹³C-NMR-Spektrum von analog zu **5** hergestelltem **11** [aus **9** und LiOCH₂CH₂N(CH₃)₂ unter Ausschluß von **10**]. – MS: *m/e* = 286 (M⁺), 270 (M⁺ - CH₂D).

12: Sdp. 76°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.489$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.32$ (s, 6H; SiCH_3), 2.14 (s, 6H; NCH_3), 2.40 (t, $J = 6$ Hz, 2H; CCH_2N), 3.73 (t, $J = 6$ Hz, 2H; OCH_2C), 7.2–7.7 (m, 5H; SiC_6H_5). – MS: $m/e = 223$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (223.4) Ber. C 64.52 H 9.47 N 6.27 Si 12.57
Gef. C 64.5 H 9.6 N 6.2 Si 12.6

-
- 1) G. Friedrich, R. Bartsch und K. Rühlmann, *Pharmazie* **32**, 394 (1977).
 - 2) R. Tacke und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **106**, 1005 (1975).
 - 3) R. Tacke und H. Lange, unveröffentlicht.
 - 4) L. H. Sommer, W. P. Barie und D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 251 (1959).
 - 5) G. Schott und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **331**, 51 (1964).
 - 6) J. E. Bulkowski, N. D. Miro, D. Sepelak und C. H. van Dyke, *J. Organomet. Chem.* **101**, 267 (1975).
 - 7) S. P. Hopper, M. J. Tremelling, R. J. Ginsberg und P. C. Mendelowitz, *J. Organomet. Chem.* **134**, 173 (1977).
 - 8) H. Schmidbaur und B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* **89**, 678 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 639 (1977).
 - 9) B. Zimmer-Gasser, Dissertation, Technische Univ. München 1979.
 - 10) R. Tacke und H. Linoh, unveröffentlicht.
 - 11) Z. V. Belyakova und S. A. Golubtsov, *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 3178 (1961) [*Chem. Abstr.* **56**, 15532c (1962)].

[77/82]