

Zum thermischen Verhalten einiger Kohlensäure[(methylphenylsilyl)methyl]ester-Derivate

On the Thermal Behaviour of Some (Methylphenylsilyl)methyl Carbonate Derivatives

Reinhold Tacke*, Matthias Link, Anke Bentlage-Felten und Harald Zilch

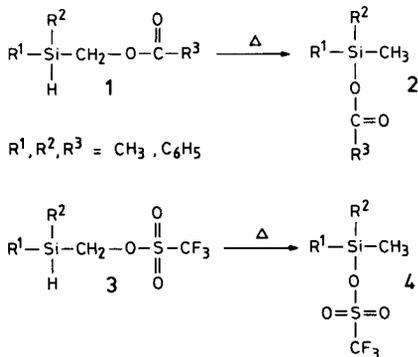
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **40b**, 942–947 (1985); eingegangen am 16. März 1985

(Methylphenylsilyl)methyl Carbonates, Rearrangement, Dimethylphenylsilyl Carbonates, Decarboxylation

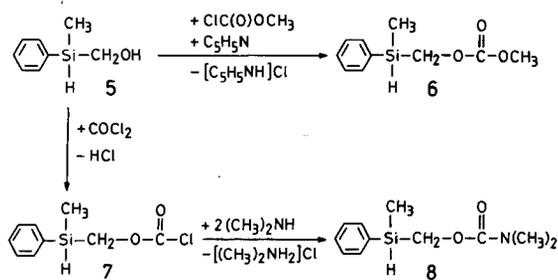
The synthesis and the thermal behaviour of the (methylphenylsilyl)methyl carbonates $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{X}$ (**6**: $\text{X} = \text{OCH}_3$; **7**: $\text{X} = \text{Cl}$; **8**: $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) is described. **8** rearranges in toluene solution at 100°C quantitatively to give the carbamoyloxysilane $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**11**), whereas neat **6** and **7** at 135°C undergo quantitative formation of $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**12**) and $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ (**13**), respectively. The formation of **12** and **13** is explained by a rearrangement reaction (by analogy to the rearrangement of **8**), followed by a decarboxylation. The thermally induced transformations **6**→**12**, **7**→**13**, and **8**→**11** were found to be first-order reactions with half-lives of ~ 2.6 h (135°C , neat), ~ 4.5 h (135°C , neat), and ~ 3.7 h (100°C , in toluene), respectively.

Carbonsäure[(diorganylsilyl)methyl]ester **1** [1] und Trifluormethansulfonsäure[(diorganylsilyl)methyl]ester **3** [2] unterliegen einer thermisch induzierten Umlagerung zu den entsprechenden (Methyl-diorganylsilyl)estern **2** bzw. **4**.



Wir berichten hier über das thermische Verhalten der mit **1** und **3** strukturverwandten Kohlensäure-[(methylphenylsilyl)methyl]ester **6–8**, welche – jeweils ausgehend von (Hydroxymethyl)methylphenylsilan (**5**) [3] – erstmalig synthetisiert worden sind. Durch Umsetzung von **5** mit Chlorameisensäure-

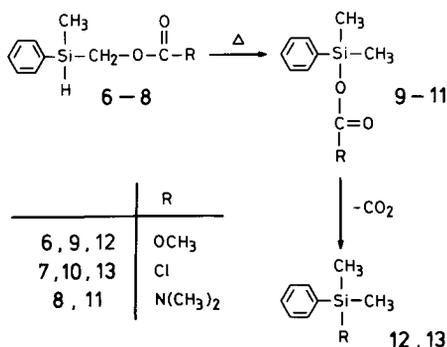
methylester in Pyridin (Lösungsmittel und HCl-Akzeptor) wurde der entsprechende Kohlensäureester **6**, durch Umsetzung mit Phosgen das Kohlen-säureesterchlorid **7** dargestellt. Letzteres konnte mit Dimethylamin in das entsprechende Kohlensäure-esteramid **8** übergeführt werden. Die genannten Verbindungen wurden dabei mit Ausbeuten von 66 (**6**), 96 (**7**) bzw. 93% (**8**) in Form farbloser, ^1H -NMR-spektroskopisch reiner Flüssigkeiten erhalten, die sich im Vakuum unter schonenden Bedingungen (vgl. hierzu den exp. Teil) unzersetzt destillieren ließen. Sie wurden in ihrer Struktur durch Elementaranalysen und spektroskopische Untersuchungen abgesichert.



In Analogie zu den Umlagerungen **1**→**2** und **3**→**4** konnte für die Verbindungen **6–8** eine thermisch induzierte Umwandlung in die Silane **9–11** erwartet werden, wie wir dies im Falle des Kohlensäureester-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. R. Tacke.

amids **8** auch tatsächlich bestätigt fanden: 41-stdg. Erhitzen von **8** in Toluol auf 100 °C ergab praktisch quantitativ das (Dimethylcarbamoyloxy)silan **11**. Die thermische Behandlung des Kohlensäurediesters **6** und des Kohlensäureesterchlorids **7** führte dagegen zur Bildung des Methoxysilans **12** bzw. des Chlorsilans **13**; die potentiellen Umlagerungsprodukte von **6** und **7** – die Verbindungen **9** und **10** – konnten weder isoliert noch als Zwischenprodukte nachgewiesen werden (¹H-NMR-Kontrolle des Reaktionsablaufes). 29-stdg. Erhitzen von **6** und 50-stdg. Erhitzen von **7** auf 135 °C – jeweils in Substanz durchgeführt – ergab unter CO₂-Abspaltung in glatter Reaktion die Silane **12** bzw. **13**, welche mit hoher Ausbeute isoliert werden konnten.



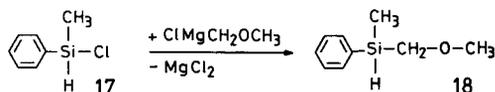
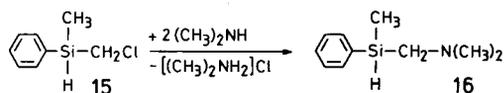
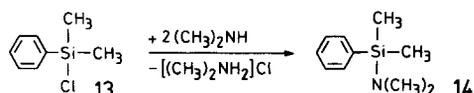
¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die thermisch induzierten Umwandlungen **6**→**12**, **7**→**13** und **8**→**11** nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ablaufen. Die entsprechenden kinetischen Parameter sind in Tab. I zusammengestellt (vgl. hierzu den exp. Teil). In allen drei Fällen wurde ein eindeutiger Reaktionsablauf beobachtet; Zwischen- bzw. Nebenprodukte konnten ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Allerdings zeigte sich, daß **8** (im Gegensatz zur glatten Umwandlung von **6** und **7**) nur dann einheitlich

Tab. I. Kinetische Parameter der Umwandlungen von **6**–**8**^a.

Umwandlung	Temperatur [°C]	<i>t</i> _{1/2} [h]	<i>k</i> [10 ⁻⁵ s ⁻¹]
6 → 12	135	2,6	7,3
7 → 13	135	4,5	4,2
8 → 11	100	3,7	5,2

^a Vgl. hierzu den experimentellen Teil.

in **11** übergeführt werden kann, wenn die Umlagerung in Lösung erfolgt: Wird **8** dagegen in Substanz erhitzt, so beobachtet man neben dem Hauptprodukt **11** zusätzlich noch einige bisher nicht identifizierte Nebenprodukte. Sicher ist jedoch, daß es sich bei letzteren nicht um die von **8** und **11** abzuleitenden potentiellen Decarboxylierungsprodukte **16** bzw. **14** handelt (¹H-NMR-Vergleich mit authentischen Proben von **16** und **14**, welche durch Umsetzung von **15** bzw. **13** mit Dimethylamin erhalten wurden).



Zur Deutung der Umwandlungen **6**→**12**, **7**→**13** und **8**→**11** wird als Arbeitshypothese angenommen, daß die Silane **6**–**8** einheitlich zu den Verbindungen **9**–**11** umlagern und die beiden Kohlensäure-Derivate **9** und **10** – im Gegensatz zu dem thermisch sehr beständigen Derivat **11** – anschließend rasch zu **12** bzw. **13** decarboxylieren; die Umlagerungsschritte **6**→**9** und **7**→**10** der formal zweistufigen Umwandlungen **6**→**12** bzw. **7**→**13** sind dabei jeweils geschwindigkeitsbestimmend. Eine umgekehrte Abfolge der beiden Schritte – d. h. zuerst Decarboxylierung und dann Umlagerung – kann ausgeschlossen werden: Das (Methoxymethyl)silan **18** (zugänglich durch Umsetzung des entsprechenden Chlorsilans **17** mit ClMgCH₂OCH₃) und das (Chlormethyl)silan **15**, welche formal als potentielle Decarboxylierungsprodukte der Kohlensäure-Derivate **6** bzw. **7** aufgefaßt werden können, lagern sich bei thermischer Belastung bis auf 200 °C erwartungsgemäß nicht in die Verbindungen **12** und **13** um (**16** ist unter diesen Bedingungen ebenfalls stabil): Das Silan **18** wurde nach mehrstündigem Erhitzen auf 200 °C unverändert vorgefunden (¹H-NMR-Kontrolle) und scheidet somit als Zwischenprodukt der Umwandlung **6**→**12** aus. Verbindung **15** zeigte unter den glei-

SiCH₂O), 4,52 (Zentrum eines m; 1H, SiH), 7,3–7,6 (m; 5H, SiC₆H₅). – IR (Film): 2135 (Si–H), 1750 cm⁻¹ (C=O). – MS: *m/e* = 209 (47%, M⁺–H), 121 (100%, M⁺–CH₂OC(O)OCH₃).

C₁₀H₁₄O₃Si (210,3)

Ber. C 57,11 H 6,71 Si 13,35,

Gef. C 57,0 H 6,8 Si 13,5.

(Chlorformyloxymethyl)methylphenylsilan (7): In 100 ml Toluol wurden bei 0 °C 20 g (0,2 mol) Phosgen eingeleitet. Zu dieser Lösung tropfte man bei –40 °C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 15,23 g (0,10 mol) **5** in 30 ml Toluol, ließ unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen und rührte dann 30 min weiter. Nachdem man die leichtflüchtigen Bestandteile i. Vak. verdampft hatte, wurde der Rückstand – aufgeteilt in Portionen von jeweils 3–4 g – im Kugelrohrverdampfer destilliert (65–85 °C/0,01 Torr). Ausb. 20,6 g (96%), *n*_D²⁰ 1,516. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,50 (d, *J* = 3,8 Hz; 3H, SiCH₃), 4,32 (δ_B) und 4,35 (δ_A) (AB-Teil des ABX-Systems Si(H_X)CH_AH_BO, *J*_{AB} = –14,1 Hz, *J*_{AX} = 2,4 Hz, *J*_{BX} = 3,2 Hz; 2H, SiCH₂O), 4,55 (Zentrum eines m; 1H, SiH), 7,2–7,6 (m; 5H, SiC₆H₅). – IR (Film): 2140 (Si–H), 1770 cm⁻¹ (C=O). – MS: *m/e* = 215/213 (6%/17%, M⁺–H), 121 (100%, M⁺–CH₂OC(O)Cl).

C₉H₁₁ClO₂Si (214,7)

Ber. C 50,34 H 5,16 Si 13,08,

Gef. C 50,1 H 5,3 Si 13,4.

(Dimethylcarbamoxyloxymethyl)methylphenylsilan (8): Eine Lösung von 10,7 g (50 mmol) **7** in 30 ml Ether wurde unter Eiskühlung und starkem Rühren innerhalb von 20 min zu einer Lösung von 22 g (0,49 mol) Dimethylamin in 200 ml Ether getropft. Man rührte noch 1 h bei 0 °C, filtrierte, befreite das Filtrat i. Vak. von den leichtflüchtigen Anteilen und destillierte den Rückstand – aufgeteilt in Portionen von jeweils 3–4 g – im Kugelrohrverdampfer (80–110 °C/0,01 Torr). Ausb. 10,3 g (93%), *n*_D²⁰ 1,516. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0,44 (d, *J* = 3,8 Hz; 3H, SiCH₃), 2,87 (s, Verbreiterung durch behinderte Rotation, vgl. hierzu Lit. [10]; 6H, NCH₃), 4,01 (δ_B) und 4,03 (δ_A) (AB-Teil des ABX-Systems Si(H_X)CH_AH_BO, *J*_{AB} = –14,3 Hz, *J*_{AX} = 2,6 Hz, *J*_{BX} = 3,0 Hz; 2H, SiCH₂O), 4,52 (Zentrum eines m; 1H, SiH), 7,3–7,6 (m; 5H, SiC₆H₅). – IR (Film): 2125 (Si–H), 1700 cm⁻¹ (C=O). – MS: *m/e* = 222 (78%, M⁺–H), 146 (100%, M⁺–C₆H₅), 121 (100%, M⁺–CH₂OC(O)N(CH₃)₂), 72 (100%, M⁺–OCH₂Si(H)(CH₃)C₆H₅).

C₁₁H₁₇NO₂Si (223,3)

Ber. C 59,16 H 7,67 N 6,27 Si 12,57,

Gef. C 59,0 H 7,6 N 6,2 Si 12,8.

(Dimethylcarbamoxy)dimethylphenylsilan (11):

Eine Lösung von 2,00 g (8,95 mmol) **8** in 20 ml Toluol wurde unter Rühren 41 h auf 100 °C erhitzt. Danach entfernte man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destillierte den Rückstand im Kugelrohrverdampfer (60 °C/0,01 Torr). Ausb. 1,9 g (95%) einer farblosen Flüssigkeit, die unterhalb 0 °C fest wird und bei Raumtemp. bereits schmilzt. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0,41 (s; 6H, SiCH₃), 2,66 (s, Verbreiterung durch behinderte Rotation, vgl. hierzu Lit. [11, 12]; 6H, NCH₃), 7,1–7,5 (m; 5H, SiC₆H₅). – IR (Film): 1685 cm⁻¹ (C=O).

C₁₁H₁₇NO₂Si (223,3)

Ber. C 59,16 H 7,67 N 6,27,

Gef. C 59,4 H 7,7 N 6,3.

Methoxydimethylphenylsilan (12): 2,00 g (9,51 mmol) **6** wurden unter Rühren 29 h auf 135 °C erhitzt. Die sich anschließende Kugelrohrdestillation (90 bis 110 °C/9 Torr) lieferte 1,4 g (89%) einer farblosen Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften mit denen einer authentischen Probe von **12** übereinstimmte, welche durch Methanalyse von **13** in Gegenwart von Triethylamin erhalten wurde. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,38 (s; 6H, SiCH₃), 3,44 (s; 3H, OCH₃), 7,3–7,6 (m; 5H, SiC₆H₅).

Chlordimethylphenylsilan (13): 2,00 g (9,31 mmol) **7** wurden unter Rühren 50 h auf 135 °C erhitzt. Die sich anschließende Kugelrohrdestillation (80 bis 110 °C/18 Torr) lieferte 1,5 g (94%) einer farblosen Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften mit denen einer authentischen Probe von **13** (Handelsprodukt der Fa. Fluka) übereinstimmte. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,72 (s; 6H, SiCH₃), 7,4–7,7 (m; 5H, SiC₆H₅).

(Dimethylamino)dimethylphenylsilan (14) wurde nach Standardmethoden durch Umsetzung von **13** mit Dimethylamin in Petrolether hergestellt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,50 (s; 6H, SiCH₃), 2,68 (s; 6H, NCH₃), 7,5–7,7 (m; 5H, SiC₆H₅).

(Chlormethyl)methylphenylsilan (15) wurde gemäß Lit. [13] hergestellt.

[(Dimethylamino)methyl]methylphenylsilan (16): Eine Mischung aus 6,00 g (35,1 mmol) **15** und 16 g (0,35 mol) Dimethylamin wurde im Einschlußrohr 15 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend ließ man das überschüssige Dimethylamin verdampfen, versetzte mit 200 ml Petrolether (40–65 °C), filtrierte, befreite das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i. Vak. Ausb. 5,7 g (90%), Sdp. 45 °C/0,7 Torr, *n*_D²⁰ 1,509. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,40 (d, *J* = 3,8 Hz; 3H, SiCH₃), 2,18 („t“, AB-Teil des ABX-Systems Si(H_X)CH_AH_BN, nicht analysierbar; 2H, SiCH₂N), 2,27 (s; 6H, NCH₃), 4,48 (Zentrum eines m; 1H, SiH), 7,3–7,6 (m; 5H, SiC₆H₅). – IR

(Film): 2120 cm^{-1} (Si–H). – MS: $m/e = 179$ (39%, M^+), 58 (100%, $\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NSi}$ (179,3)

Ber. C 66,97 H 9,55 N 7,81 Si 15,66,
Gef. C 67,0 H 9,5 N 7,9 Si 16,2.

Chlormethylphenylsilan (**17**) wurde in Anlehnung an Lit. [14] durch Umsetzung von Dichlormethylsilan mit Phenylmagnesiumchlorid hergestellt.

(Methoxymethyl)methylphenylsilan (**18**): 6,80 g (0,28 mol) Magnesium und 0,7 g HgCl_2 in 50 ml THF wurden 30 min bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C tropfte man unter weiterem Rühren 3–4 g (ggf. auch weniger) von insgesamt 22,54 g (0,28 mol) (Chlormethyl)methylether hinzu. Nach Anspringen der Reaktion wurde sofort auf –30 °C abgekühlt und dann bei –30 bis –25 °C eine Lösung von 32,90 g (0,21 mol) **17** und dem Rest des (Chlormethyl)methylethers in 200 ml THF hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe rührte man 30 min bei –30 °C weiter und setzte das Rühren noch weitere 15 h fort, wobei man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 10–15 °C ansteigen ließ. Man verdampfte die leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck, versetzte den Rückstand mit 400 ml Petrolether, filtrierte, befreite das Filtrat vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i. Vak. über eine Vigreux-Kolonnen. Ausb. 18,8 g (54%), Sdp. 70 °C/6 Torr, n_D^{20} 1,504. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0,26$ (d, $J = 3,8$ Hz; 3H, SiCH_3), 3,17 (s; 3H, OCH_3), 3,17 (δ_B) und 3,20 (δ_A) (AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si}(\text{H}_X)\text{CH}_A\text{H}_B\text{O}$, $J_{AB} = -12,9$ Hz, $J_{AX} = 2,1$ Hz, $J_{BX} = 3,0$ Hz; 2H, SiCH_2O), 4,30 (Zentrum eines m; 1H, SiH), 7,1–7,4 (m; 5H, SiC_6H_5). – IR (Film): 2125 cm^{-1} (Si–H). – MS: $m/e = 165$ (9%, $\text{M}^+ - \text{H}$), 121 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OSi}$ (166,3)

Ber. C 65,00 H 8,49 Si 16,89,
Gef. C 65,1 H 8,5 Si 17,2.

Als Nebenprodukt der Darstellung von **18** wurden 6,2 g (Ausb. 14%, bezogen auf eingesetztes **17**) Bis-[methoxymethyl]methylphenylsilan isoliert, Sdp. 102 °C/5 Torr, n_D^{20} 1,500. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0,25$ (s; 3H, SiCH_3), 3,22 (s; 6H, OCH_3), 3,22 (δ_B) und 3,25 (δ_A) (AB-System, $J_{AB} = -12,9$ Hz; 4H,

SiCH_2O), 7,1–7,4 (m; 5H, SiC_6H_5). – MS: $m/e = 210$ (1%, M^+), 165 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (210,3)

Ber. C 62,81 H 8,62 Si 13,35,
Gef. C 62,1 H 8,7 Si 13,5.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität von **11**, **15**, **16** und **18**: Es wurden Proben von jeweils 60–80 mg Substanz in NMR-Röhrchen eingeschmolzen und 6 h auf 200 °C erhitzt. Mit Ausnahme von **15** ließen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Veränderungen feststellen. – **15** wurde der gleichen Operation auch bei 135 °C unterworfen; hierbei traten ebenfalls Zersetzungserscheinungen auf, jedoch in geringerem Maße als bei 200 °C. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht näher charakterisiert.

Kinetische Untersuchungen zur thermisch induzierten Umwandlung von **6–8**: **6** und **7** wurden in Mengen von jeweils 60–80 mg, **8** in Form von 0,4–0,5 M Lösungen in C_6D_6 unter Feuchtigkeitsausschluß in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Jeweils 10 Proben von jeder Verbindung wurden unterschiedlich lange auf 135 (**6**, **7**) bzw. 100 °C (**8**) erhitzt, wobei – je nach Substanzprobe – ein Umsatz im Bereich von 20 (Minimalumsatz) bis 80% (Maximalumsatz) realisiert wurde. Die Proben wurden auf Raumtemp. abgeschreckt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen; durch Integration der charakteristischen Signale der Edukte und Produkte wurde der Umsatz U [%] für jede Probe ermittelt und hieraus unter Einbeziehung der Reaktionszeit t entsprechend $t_{1/2} = t \lg 2 [2 - \lg (100 - U)]^{-1}$ die Halbwertszeit $t_{1/2}$ berechnet. Dies geschah für alle Einzelmessungen mit anschließender Bildung des arithmetischen Mittels. Diese Mittelwerte von $t_{1/2}$ (Abweichung der Einzelwerte maximal 7%) sind in Tab. I – zusammen mit den hieraus berechneten Werten für die Geschwindigkeitskonstanten k – zusammengestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Ernst, GBF, Braunschweig-Stöckheim, gilt unser Dank für die Analyse einiger NMR-Spektren.

- [1] R. Tacke und H. Lange, Chem. Ber. **116**, 3685 (1983).
[2] R. Tacke, M. Link und H. Zilch, Chem. Ber., im Druck.
[3] R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, Chem. Ber. **115**, 3673 (1982).

- [4] V. F. Mironov, J. Organomet. Chem. Library **9**, 375 (1980).
[5] V. D. Sheludyakov und V. F. Mironov, Russ. Chem. Rev. **46**, 1167 (1977).

- [6] Y. Yamamoto und D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.* **36**, 2954 (1971).
- [7] H. Breederveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 276 (1962).
- [8] V. D. Sheludyakov, A. D. Kirilin und V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 1515 (1977); *C. A.* **87**, 201638 j (1977).
- [9] R. Tacke und H. Lange, unveröffentlichte Ergebnisse; H. Lange, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1983.
- [10] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 233–236, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1983.
- [11] A. E. Lemire und J. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1163 (1971).
- [12] C. H. Yoder, A. Komoriya, J. E. Kochanowski und F. H. Suydam, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6515 (1971).
- [13] R. Tacke, H. Lange und M. T. Attar-Bashi, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1946.
- [14] R. Tacke und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **106**, 1005 (1975).