

LEONHARD BIRKOFER, ALFRED RITTER und HEINZ GOLLER *)

Reaktionen mit Natrium-triphenylthiosilanolat¹⁾

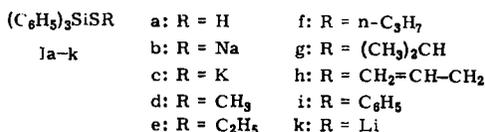
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 5. Juli 1963)

Natrium-triphenylthiosilanolat (Ib), aus Triphenylthiosilanol und Natrium, wird mit Alkylhalogeniden in *S*-Alkyl-thiosilanolate übergeführt. Durch Umsetzung von Ib mit Triphenylchlorsilan bzw. Triphenylchlormethan gelangt man zu Hexaphenyldisilthian (II) bzw. Triphenylmethyl-triphenylsilyl-thian (III). Dehydrierung von Ib mit Jod ergibt Bis-[triphenylsilyl]-dithian (IV), das mit Na zu Ib und mit Phenyllithium zu Tetraphenylsilan, Lithium-triphenylthiosilanolat und Lithium-thiophenolat reduziert wird.

Um zu prüfen, ob Thiozucker entstehen, wenn man Acetobromzucker mit trisubstituierten Alkali-thiosilanolaten umsetzt und anschließend die Si—S-Bindung der erhaltenen Silylderivate hydrolysiert, untersuchten wir zunächst Alkylierungen von Thiosilanolen. Da Trialkylthiosilanole bereits bei Raumtemperatur Schwefelwasserstoff unter Bildung von Hexaalkyldisilthianen abspalten²⁾, wendeten wir uns dem leicht darstellbaren Triphenylthiosilanol³⁾ (Ia) zu. Dieses wird selbst während 24 Stdn. in wäbr. Dioxan nicht verändert und erst durch 3stdg. Kochen in wäbr. Dioxan zu 70% in Triphenylsilanol umgewandelt.

Mit Natrium bzw. Kalium entstehen aus Ia in benzolischer Lösung Ib bzw. Ic in nahezu 90-proz. Ausb., beide in Benzol und Toluol gut löslich.



Das bereits früher aus Triphenylsilyllithium und Schwefel gewonnene entsprechende Li-Salz⁴⁾ läßt sich aus Ia nur mit Phenyllithium, nicht jedoch mit metallischem Lithium synthetisieren.

Reaktion von Ib mit Alkylhalogeniden in Tetrahydrofuran führt zu den jeweiligen *S*-Alkyl-triphenylthiosilanolaten, und zwar stellten wir *S*-Methyl- (Id)⁴⁾, *S*-Äthyl- (Ie), *S*-*n*-Propyl- (If), *S*-Isopropyl- (Ig) und *S*-Allyl-triphenyl-thiosilanolat (Ih) dar.

In Benzol blieb die Alkylierung, z. B. von Ib durch Äthylbromid, aus.

Die *S*-Alkyl-triphenylthiosilanolate sind ebenfalls hydrolysenbeständig. Ie wird z. B. nach 24 Stdn. aus wäbr. Dioxan unverändert zurückerhalten.

Im Gegensatz zu den Trialkylthiosilanolen²⁾ geht Ia nicht unter Schwefelwasserstoffspaltung in das entsprechende Disilthian, das Hexaphenyldisilthian (II), über. Dieses

*) Aus der Diplomarb. H. GOLLER, Univ. Köln 1962/63.

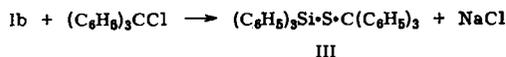
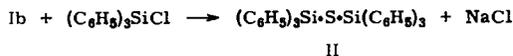
1) XXII. Mittel. über siliciumorganische Verbindungen; XXI. Mittel.: L. BIRKOFER, A. RITTER und H. UHLENBRAUCK, Chem. Ber. **96**, 3280 [1963], vorstehend.

2) E. LARSSON und R. MARIN, Acta chem. scand. **5**, 964 [1951].

3) R. CALAS, N. DUFFAUT, B. MARTEL und Cl. PARIS, Bull. Soc. chim. France **1961**, 886.

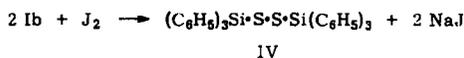
4) H. GILMAN und G. D. LICHTENWALTER, J. org. Chemistry **25**, 1064 [1960].

ließ sich auch nicht aus Ik mit Triphenylchlorsilan herstellen⁴⁾. Wir konnten es jedoch durch Kochen von Ib mit Triphenylchlorsilan in Toluol in 74-proz. Ausb. gewinnen.

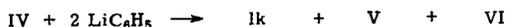
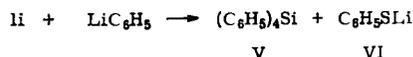


Unter analogen Bedingungen erhielt man aus Ib mit Triphenylchlormethan III.

Um zu silylierten Disulfiden⁵⁾ zu gelangen, lag es nahe, Ia zu dehydrieren, z. B. mit Jod. Es gelingt zwar nicht, Ia auf diese Weise in Bis-[triphenylsilyl]-dithian (IV) überzuführen, aber Ib kann mit Jod in benzolischer Lösung in der Wärme nahezu quantitativ in IV umgewandelt werden.



IV wird durch Kochen mit Natrium in Toluol wieder zu Ib gespalten. Da Lithium IV nicht reduziert, ließen wir Phenyllithium darauf einwirken. Es war zu erwarten, daß durch Spaltung der Disulfid-Bindung Triphenylsilyl-phenyl-thian (Ii) und Lithium-triphenyl-thiosilanolat Ik auftreten. Als Reaktionsprodukte entstehen jedoch Tetraphenylsilan (V), Ik und Lithiumthiophenolat (VI). Wahrscheinlich bilden sich aus IV mit Phenyllithium zunächst Ii und Ik. Erneuter Angriff von Phenyllithium auf Ii führt dann zu V und VI.



Dem Verband der CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren Dank aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die nachstehend beschriebenen Operationen müssen wegen der Hydrolysenempfindlichkeit der Silicium-Schwefel-Verbindungen unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Bei Umsetzungen von Thiosilanolen und Alkali-thiosilanolaten, die längeres Erhitzen erfordern, sowie bei Arbeiten mit Natrium, Kalium und Phenyllithium wird Stickstoff über die Reaktionsmischung geleitet.

Triphenylthiosilanol (Ia): 130 g (0.5 Mol) *Triphenylsilan*, dargestellt aus Trichlorsilan und Phenylmagnesiumbromid⁶⁾, kochten wir in Anlehnung an l. c.³⁾ 15 Stdn. mit 16 g (0.5 Mol) sublimiertem *Schwefel* in 200 ccm Dekalin (Badtemperatur 200–220°). Nach Abziehen des Dekalins i. Vak. versetzte man den öligen Rückstand mit 100 ccm Petroläther, worauf Kristallisation einsetzte. Das mit Petroläther gewaschene Rohprodukt wurde aus 300 ccm Petroläther und 80 ccm Benzol unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Schmp. 103°, Ausb. 105 g (72%) *Ia*. *Ia* ließ sich auch durch Destillation rein gewinnen. Sdp._{0,06} 152–158°.

⁵⁾ M. SCHMEISSER und W. BURGEMEISTER, *Angew. Chem.* **69**, 782 [1957], stellten Bis-[trialkylsilyl]-sulfane $\text{R}_3\text{Si}-[\text{S}]_2-\text{SiR}_3$ durch Erhitzen von Hexaalkyldisilthian mit Schwefel dar.

⁶⁾ H. H. REYNOLDS, L. A. BIGELOW und C. A. KRAUS, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 3067 [1929].

Natrium-triphenylthiosilanolat (Ib): 40 g (0.14 Mol) *Ia* in 600 ccm Benzol versetzte man innerhalb von 30 Min. unter Rühren mit 9.5 g (0.42 g-Atom) *Natrium* in kleinen Stücken. Bei schwacher Erwärmung trat lebhafte *Wasserstoff*-Entwicklung auf. Als nach 2–3 Stdn. *Ib* aus der gesätt. Lösung ausfiel, kochte man noch 1 Stde. unter Rückfluß, filtrierte das überschüss. *Natrium* ab und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. *Ib* wurde von unverändertem *Ia* durch zweimaliges Auskochen mit Ligroin (60–90°) befreit. Ausb. 37.9 g (88%) *Ib*, Schmp. 220 bis 230° (Zers.). Der Reinheitsgrad (100%) wurde durch Titration mit *n*/10 HCl ermittelt.

Kalium-triphenylthiosilanolat (Ic): 8.8 g (0.03 Mol) *Ia* in 300 ccm Benzol versetzte man nach und nach mit 3.5 g (0.09 g-Atom) *Kalium*, rührte 3 Stdn. bei Raumtemperatur, 1 Stde. bei 50° und arbeitete wie bei *Ib* auf. Ausb. 8.7 g (87%) *Ic*; Schmp. 233–237°. Reinheitsgrad 100%, ermittelt durch Titration mit *n*/10 HCl.

Lithium-triphenylthiosilanolat (Ik): 11.7 g (0.04 Mol) *Ia* in 200 ccm Äther tropfte man unter starkem Rühren innerhalb von 40 Min. die filtrierte Lösung von 0.04 Mol *Phenyllithium* in 150 ccm Äther, rührte noch 1 Stde. bei Raumtemperatur, zog nach Abfiltrieren eines geringen Niederschlags den Äther ab und kochte das Lithiumsalz 3 mal mit Ligroin aus. Ausb. 9.7 g (81%) *Ik*. Reinheitsgrad 90.4%, ermittelt durch Titration mit *n*/10 HCl.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von S-Alkyl-triphenylthiosilanolaten: 9.4 g (0.03 Mol) *Ib* wurden in 150 ccm Tetrahydrofuran unter schwachem Erwärmen gelöst und mit 0.09 Mol des jeweiligen *Alkylhalogenids* (Methyljodid, sonst Bromide) versetzt. Die Abscheidung des Natriumhalogenids begann nach kurzer Zeit und war nach mehrstdg. Stehenlassen beendet. Die Umsetzung mit Isopropylbromid erforderte 6stdg. Kochen unter Rückfluß. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wurde der *Thioäther* i. Vak. destilliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Petroläther (Einzelheiten s. Tab.).

S-Alkyl-triphenylthiosilanolate

S-Alkyl-triphenylthiosilanolat	Schmp.	Sdp./Torr	Ausb. (%)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H
<i>Id</i>	83–84° *)	148–156°/0.04	82	C ₁₉ H ₁₈ SSi (306.5)	Ber. 74.46 5.92 Gef. 74.94 6.00
<i>Ie</i>	87–88°	155–162°/0.04	81	C ₂₀ H ₂₀ SSi (320.5)	Ber. 74.94 6.29 Gef. 74.99 6.15
<i>If</i>	70–71°	162–172°/0.04	77	C ₂₁ H ₂₂ SSi (334.6)	Ber. 75.39 6.63 Gef. 75.50 6.62
<i>Ig</i>	84°	157–162°/0.03	52	C ₂₁ H ₂₂ SSi (334.6)	Ber. 75.39 6.63 Gef. 75.29 6.86
<i>Ih</i>	73–74°	166–173°/0.03	79	C ₂₁ H ₂₀ SSi (332.6)	Ber. 75.85 6.06 Gef. 75.34 6.11

*) Lit. 4): Schmp. 83–84°, und Sdp._{0.06} 145–150°.

Hexaphenyldisilthian (II): 8.8 g (0.03 Mol) *Triphenylchlorosilan* und 9.4 g (0.03 Mol) *Ib* in 150 ccm Toluol kochte man 24 Stdn. unter Rückfluß (Ölbadtemperatur 130–140°) und gab nach Absaugen des Natriumchlorids und Entfernen des Toluols i. Vak. zum Rückstand etwas Petroläther, worauf Kristallisation einsetzte. Aus Ligroin (60–90°) unter Zugabe von wenig Benzol erhielt man 12.3 g *II* (74%) vom Schmp. 142°. *II* ist gut löslich in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran und Dioxan, weniger gut in Diäthyl- sowie Isopropyläther und schwer in Petroläther.

C₃₆H₃₀SSi₂ (550.9) Ber. C 78.49 H 5.49 Gef. C 78.07 H 5.76

Triphenylmethyl-triphenylsilyl-thian (III): Unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen reagierte *Triphenylchlormethan* mit *Ib*. Das nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende gelbe Öl wurde mit Petroläther behandelt und zur vollständigen Kristallisation 12 Stdn. stehengelassen. Aus Ligroin/Benzol Ausb. 70% III, Schmp. 169—170°. Es besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie II.

$C_{37}H_{30}SSi$ (534.8) Ber. C 83.10 H 5.65 Gef. C 83.71 H 5.38

Bis-[triphenylsilyl]-dithian (IV): In einem mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 18.9 g (0.06 Mol) *Ib* in 300 ccm heißem Benzol gelöst und innerhalb von 1 Stde. unter Rühren mit 7.6 g (0.03 Mol) *Jod* in 200 ccm Benzol versetzt. Das ausgefallene *IV* löste man durch Erhitzen und filtrierte vom Natriumjodid ab. Nach weitgehendem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. fällte man noch gelöstes *IV* mit Petroläther. Aus Benzol zeigte *IV* Schmp. 181—182°. Ausb. 16.4 g (94%). *IV* ist in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran und Dioxan mäßig löslich sowie unlöslich in Äther und Petroläther.

$C_{36}H_{30}S_2Si_2$ (583.0) Ber. C 74.17 H 5.19 Gef. C 74.02 H 5.42

Reduktion von IV mit Natrium: 2.9 g (5 mMol) *IV* wurden mit 0.9 g (0.04 Mol) *Natrium* in 100 ccm Toluol 7 Stdn. gekocht. Die filtrierte Lösung wurde wie bei *Ib* aufgearbeitet. Ausb. 2.6 g (83%) *Ib*.

Reduktion von IV mit Phenyllithium: Zu 5.8 g (0.01 Mol) *IV* in 150 ccm Benzol wurde unter Rühren innerhalb von 30 Min. die filtrierte Lösung von 0.1 Mol *Phenyllithium* in 100 ccm Äther getropft. Nach 2stdg. Rühren bei 40—50° zerstörte man das überschüss. Phenyllithium durch vorsichtiges Zusetzen von 250 ccm Wasser. Die Benzol/Äther-Lösung enthielt *V* und die Wasserschicht das gesamte *Ik* neben *VI*. Beim Ansäuern des wäßr. Auszuges trat Geruch von Thiophenol auf und *Ia* fiel aus. Ausb. 2.8 g (84%) *V*, Schmp. 231—233°. Der Misch-Schmp. mit einem nach A. POLIS⁷⁾ dargestellten Produkt war nicht erniedrigt. Ausb. an *Ia* 2.3 g (79%), Schmp. 98—102°. Es erfolgte keine Schmp.-Erniedrigung mit einer authent. Probe.

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1540 [1885].