

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Kapp

Organosilicium-Verbindungen der Schwefel-Ylide, III¹⁾

Die Silylierung von Dimethyl-methylen-oxosulfuran

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 13. Dezember 1971)

Durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{CH}_2)$ mit Methylchlorosilanen gelingt unter Umylidierung eine Einführung von Organosilicium-Funktionen am Carbanion des Ylids. Die Zweit-silylierung tritt jedoch — erzwungen über den Umweg der vorherigen Metallierung — in der Seitenkette ein (9). An ein und dasselbe Siliciumatom können bis zu vier Ylid-Gruppen gebunden werden (4, 10–12). Die Einführung einer $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -Einheit verläuft ebenfalls ohne Schwierigkeiten (6). Die Eigenschaften der verschiedenen Produkte werden beschrieben und diskutiert.

Organosilicon Compounds of Sulfur Ylids, III¹⁾

Silylation of (Dimethyl)(methylene)oxosulfurane

Silyl groups may be introduced at the carbanionic center of $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{CH}_2)$ through a transylidation reaction of the latter with methyl chlorosilanes. A second silyl group enters the ylid at a methyl site after metalation (9). Up to four ylidic groups can appear as ligands at one silicon atom (4, 10–12). Introduction of a $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -moiety is also possible (6). Some properties of the new compounds are described and discussed.

Dialkyl-alkylen-oxosulfurane (Dialkyl-sulfoxmethylene) und Dialkyl-alkylen-sulfurane (Dialkyl-sulfmethylene) des Typs 2 und 1 haben sich, seit sie durch Corey und Chaykovsky vor fast 10 Jahren in die präparative Chemie eingeführt worden sind²⁾, als außerordentlich wertvolle Reagenzien erwiesen^{3,4)}.

Die Einführung metallorganischer Substituenten in die Chemie der Ylide, speziell des Phosphors⁵⁾, hat eine Reihe neuer Aspekte eröffnet, die sowohl von der theoretischen als auch von der praktischen Seite her von einigem Interesse sind. Bei den Schwefel-Yliden waren demgegenüber bisher in dieser Hinsicht kaum Anstrengungen unternommen worden.

¹⁾ II. Mittel.: H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber. 104, 3252 (1971).

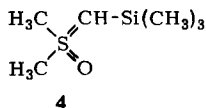
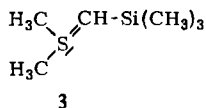
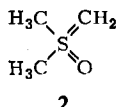
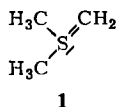
²⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 867 (1962); 86, 1641 (1964); 87, 1353, 1362 und 3782 (1965).

³⁾ H. König, Fortschr. chem. Forsch., Bd. 9, S. 487ff., Springer-Verlag, Berlin 1967/68.

⁴⁾ A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Acad. Press, New York 1966.

⁵⁾ H. Schmidbaur, Advances in Organometallic Chemistry (F. G. A. Stone und R. West, Herausg.), Vol. IX, Acad. Press, New York 1969; H. Schmidbaur in 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, S. 129ff., Verlag Chemie, Weinheim 1970; H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, Chem. Ber. 105, 1084 (1972) (als bisher letzter Teil dieser Serie).

Lediglich in einer Arbeit von *Miller* wurde u. a. auch ein Dimethyl-trimethylsilylmethylen-sulfuran **3** als erstes silyliertes Ylid dieser Reihe beschrieben⁶⁾.

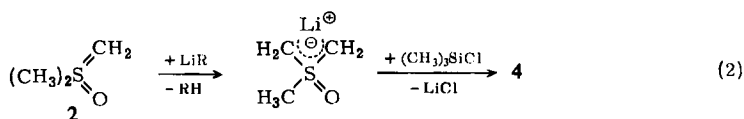
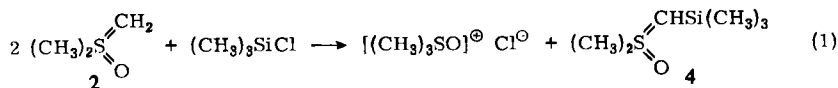


3 ist im Gegensatz zum nicht rein isolierbaren Grund-Ylid **1** eine unter Normalbedingungen stabile Verbindung, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann⁶⁾. Da aber das Oxo-Analogon **2** selbst schon eine bemerkenswert beständige Substanz darstellt⁷⁾, muß dies erst recht für silylierte Ylide vom Typ **4** gelten, da siliciumhaltige Gruppen ganz allgemein auf Ylid-Funktionen einen stark ausgeprägten stabilisierenden Einfluß ausüben⁵⁾.

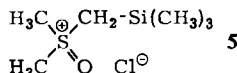
Wir beschreiben jetzt die erstmalige Darstellung des Ylids **4** sowie einiger analoger Verbindungen und deren wichtigste physikalische und chemische Eigenschaften.

Darstellung

Zur Synthese des Dimethyl-trimethylsilylmethylen-oxosulfurans (**4**) können grundsätzlich zwei Wege vorgesehen werden, die sich entweder die Umylidierungsreaktion (1) oder die Metallierbarkeit des silyl-freien Ausgangsmaterials (2) zunutze machen.



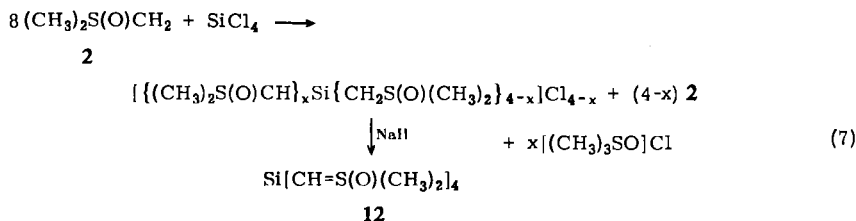
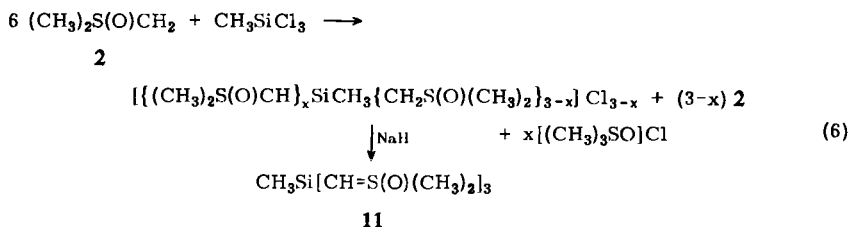
Reaktion (1) involviert die Bildung eines silylierten Sulfoxoniumsalzes **5**, das durch weiteres $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ *in situ* an der Methylenbrücke deprotoniert, insgesamt also dehydrohalogeniert wird.



Schon dieser Tatbestand zeigt, daß die Acidität silylierter Alkylgruppen diejenige nicht-silylierter Molekülteile (hier die der nicht-silylierten Methylgruppen) übertrifft. Andernfalls müßte die Deprotonierung an den zuletzt genannten Funktionen eintreten. (**5** ist bei 1:1-Ansätzen faßbar, wenn auch nicht in großer Reinheit.)

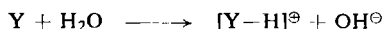
⁶⁾ N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **4**, 1459 (1965).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 5335.



Eigenschaften und Identifizierung

Die silylierten Ylide **4** und **9–12** sowie das Germanium-Analoge **6** sind bei Normalbedingungen stabile Verbindungen, die unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit längere Zeit lagerfähig sind. Mit Wasser tritt jedoch Hydrolyse ein, wobei pro Ylid-Funktion grob ein Äquivalent Base entsteht, so daß sich die Möglichkeit einer acidimetrischen Titration ergibt. Deren Genauigkeit bewegt sich aber nur in der Größenordnung von $\pm 5\%$ ($Y = \text{Ylid}$):



Als Folgereaktion tritt dann Entsilylierung ein.

Bei der thermischen Zersetzung der Verbindungen entstehen Siloxane bzw. Germoxan und schwer identifizierbare Nebenprodukte.

Mit Ausnahme von **9** sind alle Ylide farblose und kristalline Substanzen, die teilweise i. Vak. flüchtig sind. Die gute Löslichkeit von **4**, **6**, **9** und **10** in Lösungsmitteln wie Benzol erlaubte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, die angenähert einfache Formelgewichte ergaben. **11** und **12** sind hierzu nicht ausreichend löslich.

Die Zusammensetzung und die vorgeschlagene Struktur ergeben sich weiter aus Analysendaten und IR- sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Versuchsteil). Letztere erlauben eine Unterscheidung von CH_3S -, CH_3Si - und ylidischen Protonen im jeweils erwarteten Mengenverhältnis. Die Abschirmung der $=\text{CH}$ -Protonen ist bemerkenswert gering und führt zu τ -Werten, die weit unter denen in analogen Phosphor-Yliden liegen. Dies kann eine verminderte Elektronendichte am Ylid-C-Atom andeuten, wenn man bereit ist, Anisotropie-Effekte aus der benachbarten $\text{>S}=\text{O}$ -Einheit zu vernachlässigen.

Wie bei silylierten P-Yliden wird auch hier keine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche Prototropie beobachtet⁵⁾. Silyl-freie S-Ylide zeigen demgegenüber diesen Prozeß sehr deutlich⁷⁾. Der Grund hierfür ist vermutlich in der geringen Basizität des silylierten Ylids zu suchen.

Die IR-Spektren zeigen charakteristische „Ylid-Banden“ $\nu(\text{S}=\text{C})$ im engen Bereich von 1020–1030/cm. $\nu(\text{S}=\text{O})$ ist im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial nur wenig verändert, vergleichbar den Abstufungen bei den Amino-Analogen, über die vor kurzem berichtet worden ist¹⁾.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die Spektren entstammen den Geräten Varian A 60 und Perkin Elmer 457.

Dimethyl-trimethylsilylmethylen-oxosulfuran (4)

a) Zu einer Lösung von 14.4 g *Trimethylchlorsilan* (133 mMol) in 500 ccm Diäthyläther werden unter Eiskühlung 26.6 g *Dimethyl-methylen-oxosulfuran (2)*^{2,7)} (288 mMol) in 150 ccm Äther zugetropft. Nach 15stdg. Rühren bei 25° wird vom ausgefallenen Trimethylsulfoxoniumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der flüssige Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{0.1} 54°, Schmp. 25°, Ausb. 16.5 g (76%).

b) Zu einer Lösung von 5.25 g $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{CH}_2)$ (57 mMol) in 50 ccm Benzol werden bei 10° 27.2 ccm einer 2.1 n Lösung von *n-Butyllithium* in n-Hexan mit 10 ccm Benzol zugetropft. Unter Gasentwicklung fällt ein farbloser Niederschlag. Nach 15 min. Rühren werden zu dieser Mischung 6.19 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (57 mMol) in 30 ccm Benzol unter Kühlen auf 0° in 2 Min. zugegeben. Weiteres 12stdg. Rühren vervollständigt die Reaktion. Aufarbeitung wie bei a) liefert 6.65 g 4 (71%).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSSi}$ (164.2) Ber. C 43.8 H 9.76

Gef. C 43.2 H 9.55 Mol.-Gew. 167 (kryoskop. in Benzol)

¹H-NMR (Reinsubstanz ohne Lösungsmittel, TMS ext.): $\delta\text{CH}_3\text{Si} + 1$ Hz (s, 9H); $\delta\text{CH}_3\text{S} - 182$ (s, 6H); $\delta\text{CH} - 85$ (s, 1H).

IR (Flüss., kapillar): $\nu(\text{S}=\text{C})$ 1029; $\nu(\text{C}_2\text{S})$ 768, 682; $\nu(\text{SiC}_3)$ 652, 596; $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1175, 1139/cm.

Dimethyl-trimethylgermylmethylen-oxosulfuran (6): Wie für 4 unter a) beschrieben, entstehen aus 4.2 g $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ (27.4 mMol) und 5.05 g $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{CH}_2)$ (54.8 mMol) 3.5 g 6 (61%), Sdp._{0.1} 61–63°, Schmp. 19°.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{GeOS}$ (208.6) Ber. C 34.7 H 7.68

Gef. C 35.4 H 7.70 Mol.-Gew. 195 (kryoskop. in Benzol)

¹H-NMR (wie bei 4): $\delta\text{CH}_3\text{Ge} - 15$ Hz (s, 9H); $\delta\text{CH}_3\text{S} - 185$ (s, 6H); $\delta\text{CH} - 88$ (s, 1H).

IR (Flüss., kapillar): $\nu(\text{S}=\text{C})$ 1026, 1045; $\nu(\text{C}_2\text{S})$ 759, 688; $\nu(\text{GeC}_3)$ 588, 559; $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1165, 1140/cm.

Bei analog durchgeführten Versuchen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ an Stelle von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ entstand eine destillierbare farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 83°. Nach NMR- und IR-Spektren lag ein Substanzgemisch vor, dessen analytische Zusammensetzung schwankt. Eine Auftrennung gelang bisher nicht. Je ein Paar von NMR-Signalen könnte den Verbindungen 7 und 8 zugeordnet werden, diese Zuordnung ist aber nicht zweifelsfrei. $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}]\text{Cl}$ als Nebenprodukt der Umylidierung war dagegen immer eindeutig identifizierbar.

Methyl-trimethylsilylmethyl-trimethylsilylmethylen-oxosulfuran (9): 4.00 g 4 (24.3 mMol) in 30 ccm Benzol werden mit einer Lösung von 24.3 mMol *n-C₄H₉Li* in 12 ccm n-Hexan versetzt. Anschließend wird 1 Stde. auf 80° erwärmt, wobei Gasentwicklung einsetzt. Nach Abkühlen im Eisbad erfolgt Zugabe von 2.53 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (24.3 mMol) in 20 ccm Benzol

innerhalb von 20 Min. Das Gemisch wird über Nacht gerührt, vom Salzniederschlag dekantiert und schließlich das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Ausb. 4.72 g (82%).

$C_9H_{24}OSSi_2$ (236.4) Ber. C 45.8 H 10.3

Gef. C 44.9 H 10.0 Mol.-Gew. 256 (kryoskop. in Benzol)

1H -NMR (wie bei 4): $\delta CH_3SiCH_2 - 10$ Hz (s, 9H); $\delta CH_3SiCH \pm 0$ (s, 9H); $\delta CH_2 - 173$ (s, 2H); $\delta CH - 74$ (s, 1H); $\delta CH_3S - 178$ (s, 3H).

IR (Flüss., kapillar): $\nu(S=C)$ 1045, 1035; $\nu(S=O)$ 1173, 1136/cm.

Dimethyl-bis-[(dimethyl-oxosulfuranyliden)methyl]-silan (10): Zu 3.57 g $(CH_3)_2SiCl_2$ (27.7 mMol) in 250 ccm Äther werden unter Eiskühlung 10.3 g $(CH_3)_2SO(CH_2)$ (112 mMol) innerhalb von 30 Min. zugegeben. Nach Aufarbeitung wie bei 4 unter a) verbleiben 5.54 g rohes 10 (83%). Nach Umkristallisation aus Benzol Schmp. 69°.

$C_8H_{20}O_2S_2Si$ (240.1) Ber. C 39.9 H 8.35

Gef. C 39.7 H 8.50 Mol.-Gew. 223 (kryoskop. in Benzol)

1H -NMR (in Benzol, TMS ext.): $\delta CH_3Si + 7$ Hz (s, 6H); $\delta CH_3S - 150$ (s, 12H); $\delta CH - 67$ (s, 2H).

IR (in Nujol): $\nu(S=C)$ 1024; $\nu(S=O)$ 1136/cm.

Methyl-tris-[(dimethyl-oxosulfuranyliden)methyl]-silan (11): 27.7 g $(CH_3)_2SO(CH_2)$ (301 mMol) werden mit 20 ccm Äther unter Eiskühlung zu 7.5 g CH_3SiCl_3 (50.2 mMol) in 350 ccm Äther innerhalb von 80 Min. zuge tropft und das Gemisch über Nacht weitergerührt. Nach dem Abfritten wird das Filtrat verworfen, das zurückbleibende Salz zweimal mit je 100 ccm THF gewaschen und dann, suspendiert in 350 ccm THF, mit 7.25 g NaH (301 mMol) verrührt. Nach Rühren über Nacht, wobei Gasentwicklung zu beobachten ist, wird erneut filtriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat scheiden sich farblose Kristalle ab, die aus THF umkristallisierbar sind. Ausb. 2.8 g 11 (18%). Die Ausbeute kann durch Ausziehen des Salzurückstandes mit mehr THF vergrößert werden. Schmp. 130° (Zers.).

$C_{10}H_{24}O_3S_3Si$ (316.4) Ber. C 38.0 H 7.63 Gef. C 38.1 H 7.44

1H -NMR (in CH_2Cl_2 , TMS ext.): $\delta CH_3Si - 17$ Hz (s, 3H); $\delta CH_3S - 195$ (s, 18H); $\delta CH - 95$ (s, 3H).

IR (Nujol): $\nu(S=C)$ 1023; $\nu(S=O)$ 1116/cm.

Tetrakis-[(dimethyl-oxosulfuranyliden)methyl]-silan (12): In eine Lösung von 7.5 g $SiCl_4$ (44.2 mMol) in 400 ccm Äther werden im Laufe von 45 Min. unter Eiskühlung 32.5 g $(CH_3)_2SO(CH_2)$ (353 mMol) eingetropft. Der Salzbrei wird nach Rühren über Nacht abfiltriert, das Filtrat verworfen. Nun wird wie bei 11 mit 8.5 g NaH (353 mMol) behandelt, dabei aber abschließend eine Stde. auf 60° erwärmt. Ausb. 1.04 g 12 (6%), Schmp. 122° (Zers.) (aus THF).

$C_{12}H_{28}O_4S_4Si$ (392.6) Ber. C 36.7 H 7.18 Gef. C 36.4 H 7.21

1H -NMR (in CH_2Cl_2 , TMS ext.): $\delta CH_3S - 195$ Hz (s, 24H); $\delta CH - 91$ (s, 4H).

IR (Nujol): $\nu(S=C)$ 1030; $\nu(S=O)$ 1110/cm.