

Einfache Synthesen von symmetrischen Bis(trimethylsilyl)-ethenen¹⁾

Leonhard Birkofer* und Thomas Kühn

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 22. Dezember 1977

trans-1-(Chlordimethylsilyl)-2-(trimethylsilyl)ethen (**3**) konnte durch direkte Addition von Chlordimethylsilan (**2**) an Mono(trimethylsilyl)ethin (**1**) in Anwesenheit von H_2PtCl_6 gewonnen und mit CH_3MgI in *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen (**4**) übergeführt werden. Die $ZnCl_2$ -katalysierte Umsetzung von Chlor bzw. Brom mit 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin (**5**) ergab *trans*-1,2-Dichlor- (**6**) bzw. *trans*-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**7**). Weitere Einwirkung von Chlor bzw. Brom auf **6** und **7** lieferte 1,1,2,2-Tetrachlor- (**8**), 1,2-Dibrom-1,2-dichlor- (**10**) und 1,1,2,2-Tetrabrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan (**9**). Durch Chlortrimethylsilan-Eliminierung entstand aus **8** 1,1,2-Trichlor-2-(trimethylsilyl)ethen (**11**).

Simple Syntheses of Symmetrical Bis(trimethylsilyl)ethenes¹⁾

trans-1-(Chlorodimethylsilyl)-2-(trimethylsilyl)ethene (**3**) is obtained by direct addition of chlorodimethylsilane (**2**) to mono(trimethylsilyl)ethyne (**1**) in the presence of H_2PtCl_6 and transformed into *trans*-1,2-bis(trimethylsilyl)ethene (**4**) by reaction with CH_3MgI . The zinc chloride-catalyzed reaction of chlorine or bromine with 1,2-bis(trimethylsilyl)ethyne (**5**) leads to *trans*-1,2-dichloro- (**6**) or *trans*-1,2-dibromo-1,2-bis(trimethylsilyl)ethene (**7**). Further interaction of chlorine or bromine with **6** or **7** gave 1,1,2,2-tetrachloro- (**8**), 1,2-dibromo-1,2-dichloro- (**10**), and 1,1,2,2-tetrabromo-1,2-bis(trimethylsilyl)ethene (**9**). Elimination of chlorotrimethylsilane from **8** produced 1,1,2-trichloro-2-(trimethylsilyl)ethene (**11**).

Die Synthese von *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen erfolgte bisher durch radikalische Halogenierung des (Trichlorsilyl)ethans zu 1,2-Dihalogen-2-(trichlorsilyl)ethan, das durch anschließende Halogenwasserstoff-Eliminierung in 1-Halogen-2-(trichlorsilyl)ethen übergeht. Mittels Methylmagnesiumbromid werden die Siliciumchloratome unter Bildung von 1-Halogen-2-(trimethylsilyl)ethen ausgetauscht. Nach Grignardierung oder Zugabe von metallischem Natrium läßt man Chlortrimethylsilan einwirken und erhält *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen (**4**)^{2,3,4)}.

Nach unseren Befunden läßt sich **4** in guter Ausbeute gewinnen, indem man an das leicht zugängliche Mono(trimethylsilyl)ethin (**1**) in Anwesenheit von Hexachloro-

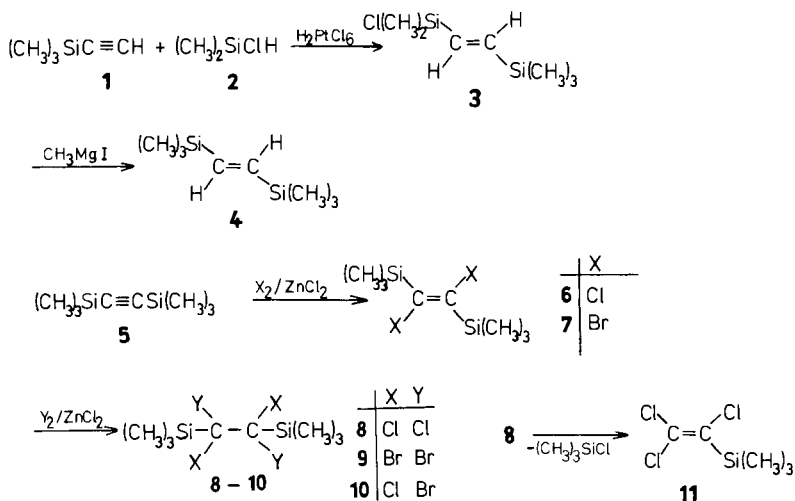
¹⁾ LXVII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXVI. Mitteil.: L. Birkofer und D. Eichstädt, J. Organomet. Chem. **145**, C 29 (1978).

²⁾ V. F. Mironov, V. G. Glukhovtsev und A. D. Petrov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **104**, 865 (1955) [Chem. Abstr. **50**, 11234 (1956)].

³⁾ A. D. Petrov, V. F. Mironov und V. G. Glukhovtsev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1956**, 461 [Chem. Abstr. **50**, 16663 (1956)].

⁴⁾ H. Bock und H. Seidl, J. Organomet. Chem. **13**, 87 (1968).

platinsäure Chlordimethylsilan (2) addiert und anschließend das entstandene *trans*-1-(Chlordimethylsilyl)-2-(trimethylsilyl)ethen (3) mit Methylmagnesiumiodid umsetzt.



Ebenso wie die metallkatalysierte Wasserstoffaddition verläuft auch diese Addition von Silanen nach einem *cis*-Mechanismus⁵⁾, was zur Folge hat, daß im Reaktionsprodukt die Silylgruppen *trans*-ständig sind. Dies bestätigt die Größe der Kopplungskonstanten ($J = 22.0$ Hz) der beiden olefinischen Protonen im Kernresonanzspektrum.

Geminal substituierte Ethene, wie dies in Untersuchungen über Silanadditionen an einfach substituierte Acetylene wiederholt beobachtet worden ist^{6, 7, 8)}, entstanden bei unseren Umsetzungen nicht.

Das von Chalk⁹⁾ zur Katalyse der Hydrosilan-Addition an Alkene entwickelte $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ auch hier zur Addition an Mono(trimethylsilyl)acetylen einzusetzen, hatte keinen Erfolg.

trans-1,2-Dichlor-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (6) wurde von Seyferth und Hanson¹⁰⁾ bei Untersuchungen von Bis[(trimethylsilyl)dichlormethyl]quecksilber neben mehreren anderen Produkten isoliert. Hierbei erwies sich die Synthese des Ausgangsproduktes und die Trennung der Thermolyseprodukte als sehr aufwendig¹¹⁾.

Durch Einleiten von Chlor in eine Pentanlösung von Bis(trimethylsilyl)ethin (5) konnten wir bei Raumtemperatur 6 in guten Ausbeuten bequem zugänglich machen. Aus einer Reihe von Lewis-Säuren erwies sich dabei wasserfreies Zinkchlorid als der geeignetste

⁵⁾ M. F. Shostakovskii, B. A. Sokolov, O. N. Khil'ko und N. J. Shergina, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk **1963** (1) 136 [Chem. Abstr. **59**, 11550 (1963)].

⁶⁾ O. G. Yarosh, N. V. Komarov und Z. G. Ivanova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk **1972** (12), 2751 [Chem. Abstr. **78**, 111420 (1973)].

⁷⁾ V. O. Reikhsfel'd, V. B. Pukhnarevich, S. P. Sushchinskaya und A. M. Evdokimov, Zh. Obshch. Khim. **42**, 163 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 19726 (1972)].

⁸⁾ V. B. Pukhnarevich, S. P. Sushchinskaya, U. V. Pestunovich und M. G. Voronkov, J. Gen. Chem. USSR **43**, 2, 1274 (1973).

⁹⁾ A. J. Chalk, J. Organomet. Chem. **21**, 207 (1970).

¹⁰⁾ D. Seyferth und E. M. Hanson, J. Organomet. Chem. **27**, 19 (1971).

¹¹⁾ D. Seyferth, R. L. Lambert jr. und E. M. Hanson, J. Organomet. Chem. **24**, 647 (1970).

Katalysator. Neben **6** entstand durch Addition eines weiteren Mols Chlor das bisher noch nicht beschriebene 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan (**8**), dessen Bildung durch längeres Einleiten von Chlor und erhöhte Umsetzungstemperaturen begünstigt wurde.

Höhere Reaktionstemperaturen verursachten gleichzeitig größere Mengen des Nebenprodukts 1,1,2-Trichlor-2-(trimethylsilyl)ethen (**11**), das offenbar aus **8** durch Eliminierung von Chlortrimethylsilan entstand. Ohne Katalysator war eine Addition von Chlor an **5** nicht möglich.

Die Addition von einem Mol Brom an Bis(trimethylsilyl)ethin (**5**) ohne Katalysator wurde von *Frisch* und *Young*¹²⁾ beschrieben. Bei Verwendung von Pentan als Lösungsmittel an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff und niedrigeren Umsetzungstemperaturen gelang es, die Ausbeute an *trans*-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**7**) wesentlich zu erhöhen und – entgegen der Annahme von *Frisch* und *Young* – durch Addition eines weiteren Mols Brom das bisher noch unbekannte 1,1,2,2-Tetrabrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan (**9**) darzustellen. **9** ist jedoch thermolabil und deshalb nicht destillierbar. Auch an **6** ließ sich ein Mol Brom addieren und in sehr guter Ausbeute 1,2-Dibrom-1,2-dichlor-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan (**10**) isolieren, das ebenfalls nicht durch Destillation, sondern nur durch Umkristallisieren gereinigt werden konnte. Unerwartet zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **6**–**10** eine zunehmende Verschiebung der Trimethylsilylgruppen-Signale zum niedrigeren Feld hin, je mehr Chlor in der jeweiligen Halogenverbindung gegen Bromatome ausgetauscht worden sind.

Die Massenspektren wurden liebenswürdigerweise von Herrn Dr. *G. Schmidberg* und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Herrn Dr. *H. Haddad* aufgenommen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer A-60 A der Firma Varian, Tetramethylsilan (TMS) innerer Standard. – Massenspektren: Varian MAT, Bremen, Modell CH 5, gekoppelt mit einem Gaschromatographen, Modell 5750, der Firma Hewlett-Packard.

Alle Elementaranalysen führte die Firma A. Bernhardt, 5251 Elbach, durch.

Die Umsetzungen wurden gaschromatographisch mit Chromatographen der Firma Hewlett-Packard, 7030 Böblingen, Modell 5700 A und 5710 A, verfolgt. Zur Trennung dienten 2.50 m lange Stahlsäulen von 2 mm innerem Durchmesser, gepackt mit 10% Silicongummi SE 30 bzw. 10% Silicongummi UCCW 982 jeweils auf Chromosorb W (AW-DMCS), 80–100 mesh.

trans-1-(Chlordimethylsilyl)-2-(trimethylsilyl)ethen (**3**): 14.6 g (150 mmol) (Trimethylsilyl)ethin (**1**)¹³⁾ wurden zusammen mit 2 ml einer 0.01 M Lösung von Hexachloroplatinsäure in absol. Isopropylalkohol unter Argon auf 50–60°C erwärmt. Unter magnetischem Rühren wurden 14.1 g (150 mmol) Chlordimethylsilan (**2**) innerhalb 20 min zugetropft, anschließend rührte man noch 50 min bei 60°C. Fraktionieren i. Vak. ergab 18.8 g (66%) reines **3** vom Sdp. 69–70°C/22 Torr (Lit.¹⁴⁾ 53–55°C/12 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 6.78 (d, J = 22 Hz, 1-H), 6.54 (d, J = 22 Hz, 2-H), 0.45 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.10 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). – MS (70 eV): m/e = 192 (^{35}Cl).

¹²⁾ K. C. *Frisch* und R. B. *Young*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4853 (1957).

¹³⁾ U. *Krüerke*, J. Organomet. Chem. **21**, 83 (1970).

¹⁴⁾ G. *Fritz* und M. *Hähnke*, Z. Anorg. Allg. Chem. **377**, 48 (1970).

trans-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen (**4**): Zu 2.20 g (90.4 mmol) Magnesiumspäne und 60 ml absol. Ether ließ man unter Rühren 13.0 g (91.5 mmol) Methyljodid, gelöst in 60 ml absol. Ether, so tropfen, daß der Ether unter Rückfluß siedete. Anschließend wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach langsamem Zutropfen von 16.0 g (82.9 mmol) **3** in 50 ml absol. Ether wurde noch 4 h unter Rückfluß erwärmt, die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung in 200 g Eiswasser eingetragen, die Etherphase abgetrennt und die wäbr. dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Nach zweimaligem Waschen mit dest. Wasser trocknete man die vereinigten Ether-Phasen über Na₂SO₄. Ihre Destillation i. Vak. lieferte 12.2 g (85%) reines **4** vom Sdp. 83°C/100 Torr (Lit.²⁾ 145.5°C/750 Torr), $n_D^{20} = 1.4306$ (Lit.²⁾ 1.4310). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.56 (s, HC=CH), 0.05 (s, (CH₃)₃Si). — MS (70 eV): *m/e* = 172.

C₈H₂₀Si₂ (172.4) Ber. C 55.70 H 11.60 Gef. C 55.73 H 11.55

trans-1,2-Dichlor-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**6**): Unter Lichtausschluß wurde in eine 10–15°C kalte Mischung aus 102 g (600 mmol) Bis(trimethylsilyl)ethin¹²⁾ (**5**) in 500 ml absol. Ether und 3.0 g (45.8 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid unter Rühren 6 h mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Nach weiterem 8stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde — immer noch unter Lichtausschluß — mit gesättigter wäbr. NaHSO₃-Lösung halogenfrei gewaschen, mit wäbr. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, zweimal mit je 150 ml dest. Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ 5 h getrocknet und der Ether im Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Bei der Destillation i. Vak. gingen 74.1 g (51%) reines **6** mit dem Sdp. 65–66°C/3.8 Torr (Lit.¹⁰⁾ 102°C/13 Torr) über, die in der Vorlage kristallisierten. Die Kristalle hatten auch nach mehrfachem Sublimieren bei 30°C Badtemp./15 Torr den Schmp. 44°C (Lit.¹⁵⁾ 40°C, Lit.⁹⁾ 48–49°C). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.31 (s, (CH₃)₃Si). — MS (70 eV): *m/e* = 240 (³⁵Cl).

C₈H₁₈Cl₂Si₂ (242.1) Ber. C 39.69 H 7.49 Si 23.21 Gef. C 39.70 H 7.45 Si 23.34

1,1,2-Trichlor-2-(trimethylsilyl)ethen (**11**): Als weitere Fraktion bei der Darstellung von **6** konnten 18.1 g (8.9%) reines **11** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 71.5°C/19.2 Torr (Lit.¹⁶⁾ 179°C/760 Torr) abgetrennt werden. $n_D^{20} = 1.4892$ (Lit.¹⁶⁾ 1.4888). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.34 (s, (CH₃)₃Si). — MS (70 eV): *m/e* = 202 (³⁵Cl).

C₅H₉Cl₃Si (203.6) Ber. C 29.50 H 4.56 Si 13.80 Gef. C 29.73 H 4.52 Si 13.74

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan (**8**)

a) Mit dem Sdp. 128°C/19 Torr konnten 24 g (7.8%) **8** als eine weitere Fraktion bei der Synthese von **6** isoliert werden. Farblose Blättchen vom Schmp. 66.5°C (aus Methanol). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.44 (s, (CH₃)₃Si).

C₈H₁₈Cl₄Si₂ (312.2) Ber. C 30.78 H 5.81 Cl 45.42 Gef. C 30.83 H 5.73 Cl 45.39

b) Unter Lichtausschluß wurde in eine Mischung aus 24.2 g (100 mmol) **6** in 100 ml absol. Ether und 0.34 g (5 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid unter magnetischem Rühren 9 h mit Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet, wobei sich die Lösung leicht erwärmte. Nach Aufarbeiten wie bei **6** wurden durch Destillation i. Vak. 10.0 g (32%) reines **8** mit Sdp. 85°C/0.3 Torr und Schmp. 66.5°C (aus Methanol) isoliert. Der Misch.-Schmp. mit authentischem **8** war nicht erniedrigt.

trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**7**): Die Vorschrift von Frisch und Young¹²⁾ wurde wie folgt abgewandelt: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 17.0 g (0.10 mol) Bis(trimethylsilyl)ethin (**5**) in 50 ml absol. Pentan wurden langsam 16.0 g (0.10 mol) Brom getropft, so daß das Pentan unter leichtem Rückfluß siedete. Danach wurde noch 3 h unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung weitgehend entfärbt war. Nach Abkühlen auf Raumtemp. neutralisierte man mit

¹⁵⁾ R. Müller und S. Reichel, Chem. Ber. **99**, 793 (1966).

¹⁶⁾ E. T. Mc Bee, C. W. Roberts und G. W. R. Puerkhauer, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2326 (1957).

wäbr. NaHCO_3 -Lösung, wusch zweimal mit dest. Wasser und trocknete über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Pentans i. Vak. wurden die zurückgebliebenen farblosen Kristalle dreimal aus je 25 ml heißem Ethanol umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet: Ausb. 27.1 g (82%) (Lit. ¹²⁾ 56%), Schmp. 42°C (Lit. ¹²⁾ 41–42°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.38$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

1,1,2,2-Tetrabrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan (**9**): In eine Lösung von 1.65 g (5.0 mmol) **7** in 20 ml absol. Pentan wurden unter magnetischem Rühren vorsichtig 800 mg (5.0 mmol) Brom eingetragen, anschließend erwärmte man noch 2 h unter Rückfluß. Nach Waschen mit wäbr. NaHSO_3 -Lösung, wäbr. NaHCO_3 -Lösung und dest. Wasser wurde die Pentanlösung über Na_2SO_4 getrocknet. Aus der i. Vak. auf ca. 8 ml eingengten Lösung fielen bei ca. -10°C 2.01 g (82%) reines **9** in Form farbloser, blättriger Kristalle vom Schmp. 87°C (aus Ethanol) aus. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.56$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). – MS (70 eV): $m/e = 486$ (^{79}Br).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{Si}_2$ (490.0) Ber. C 19.62 H 3.68 Br 65.25 Gef. C 20.22 H 3.52 Br 67.70

1,2-Dibrom-1,2-dichlor-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan (**10**): Zu 1.80 g (7.6 mmol) **6** in 20 ml absol. Pentan wurde unter magnetischem Rühren eine Lösung von 1.30 g (8.1 mmol) Brom in 5 ml absol. Pentan getropft und anschließend noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Broms mit wäbr. NaHSO_3 -Lösung wurde mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, dreimal mit 5 ml dest. Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Abdestillieren des Pentans i. Vak. konnten 2.70 g (89%) reines **10** in Form farbloser blättriger Kristalle vom Schmp. 77.8°C (aus Ethanol) erhalten werden. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.48$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (401.1) Ber. C 23.95 H 4.52 Br 39.84 Cl 17.68 Si 14.01
Gef. C 24.08 H 4.55 Br 39.77 Cl 17.58 Si 14.20

[443/77]