

ÜBER EINIGE AN BENZOL KONDENSIERTE SILICIUMHALTIGE HETEROCYCLLEN

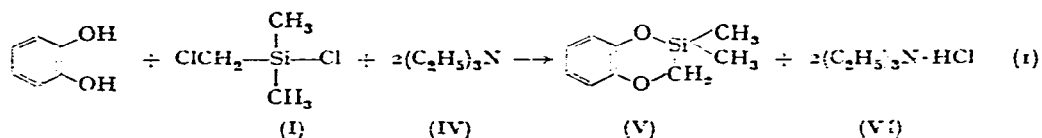
MARKUS WIEBER UND MAX SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1963)

K. A. ANDRIANOW UND L. I. MAKAROWA¹ erhielten 1959 aus Chlormethyl-dimethylchlor-silan (I)² und Natriumglykolat in etwa 30% Ausbeute 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-dioxan (II). W. SIMMLER stellte (II) später in 80% Ausbeute aus Glykol und Brommethyl-dimethyl-äthoxy-silan (III) in Gegenwart von Triäthylamin (IV) dar³. Gleichzeitig und unabhängig davon synthetisierten wir die entsprechende Schwefelverbindung 2,2-Dimethyl-1,4-dithia-2-silacyclohexan⁴ in 70% Reinausbeute aus Dithioglykol, (I) und (IV).

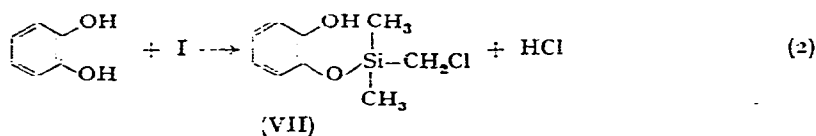
Im Rahmen unserer Arbeiten über siliciumhaltige Heterocyclen^{5,6} wollten wir diese Untersuchungen auch auf aromatische Verbindungen als Ausgangsmaterialien ausdehnen. Dabei fanden wir, dass Brenzcatechin, in nahezu quantitativer Ausbeute mit (I) und (IV) nach



unter Bildung von 2,2-Dimethyl-benzo-2-sila-1,4-dioxan (V) und Triäthylaminhydrochlorid (VI) reagiert. (V) wurde unabhängig von uns bereits von Simmler aus Brommethyl-dimethyl-chlor-silan dargestellt³. Der von ihm zwischen (I) und der homologen Bromverbindung vermutete grundsätzliche Unterschied bezüglich der Reaktionsweise konnte in diesem speziellen Fall nicht beobachtet werden.

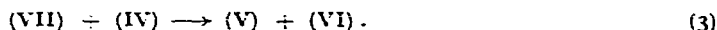
(V) fällt als farblose Flüssigkeit von Sdp. 102–106°/10 an, die bei 28° zu farblosen Kristallen erstarrt, und in nicht protonenaktiven Lösungsmitteln gut löslich ist.

Die Reaktion nach Gl. (1) verläuft naturgemäss in zwei Stufen, weil die Si-Cl-Bindung rascher reagiert als die C-Cl-Bindung im gleichen Molekül. Die dadurch bedingte Zwischenstufe kann auch präparativ zur Isolierung der neuen Verbindung Brenzcatechinmono(dimethyl-chlormethyl-silyl)äther (VII) ausgenutzt werden. (VII) erhält man, wenn man den nach

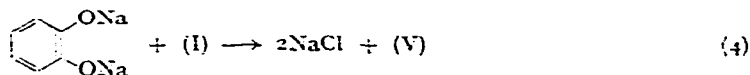


entwickelten Chlorwasserstoff verkocht (ca. 8 Stunden) oder aber — bequemer — durch die Zugabe von nur einem Äquivalent (IV) abfängt. (VII) lässt sich dann in 80% Ausbeute als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 120–125°/13 isolieren, die kein hydrolysierbares Chlor mehr enthält.

Erwartungsgemäss reagiert (VII) beim Erhitzen in Benzollösung mit einem zweiten Mol Triäthylamin quantitativ unter Bildung von (V) nach

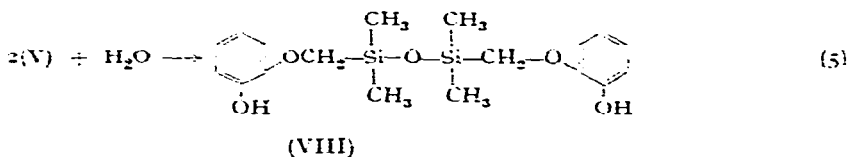


Setzt man nicht freies Brenzcatechin, sondern sein Natriumsalz (s. Versuchsteil) mit (I) um, so erhält man nach



wieder (V), allerdings, weil die Reaktion naturgemäss heterogen ablaufen muss, in schlechterer Ausbeute als nach Gl. (1).

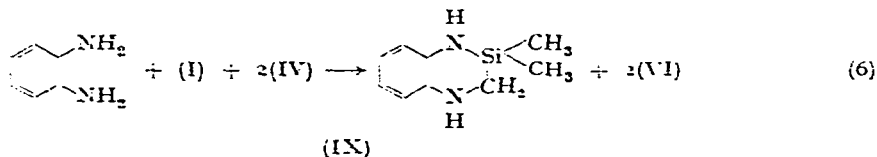
Bei der Hydrolyse liefert (V) nach



1,3-bis(*o*-hydroxyphenoxyethyl) tetramethyl-disiloxan (VIII), das bei 190°/4 unzerlegt destillierbar und in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

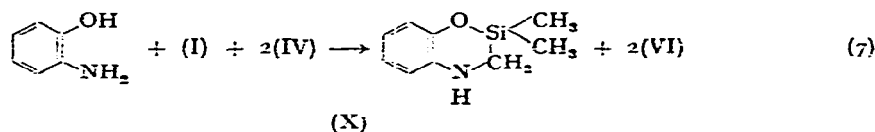
Das phenolfunktionelle Disiloxan lässt sich mit Formaldehyd zu einem bakelitartigen, Si-O-Si-Gruppen enthaltenden Harz kondensieren. Solche neuartigen polymeren Produkte können auch direkt durch Kombination von Hydrolyse und Kondensation, d.h. durch Umsetzung von (V) mit heisser, angesauerter Formalinlösung hergestellt werden.

Die zu (V) isostere NH-Verbindung erhielten wir nach



durch Umsetzung äquivalenter Mengen von *o*-Phenylendiamin und Amin mit (I) in Benzol in fast quantitativen Ausbeuten. 2,2-Dimethyl-benzo-2-silol-1,4-diazan (IX) stellt eine farblose Flüssigkeit von Sdp. 142–144°/4 dar; Schmp. 52°. Sie ist nur unter trockenem Stickstoff oder im Vakuum beständig, da sie von feuchter Luft zu oxydationsempfindlichen Produkten hydrolysiert wird. (IX) kann, ähnlich wie (V), mit wässriger Formalinlösung zu harzartigen Produkten kondensiert werden.

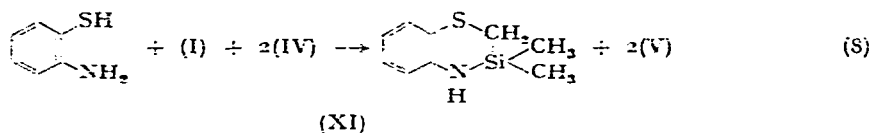
Erwartungsgemäss reagiert *o*-Aminophenol in Analogie zu Brenzcatechin und Phenylendiamin mit (I) nach



unter Bildung von (VI) und 2,2-Dimethyl-benzo-2-sila-1-oxa-4-azaan (X). Man erhält (X) in 50% Ausbeute als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 126–129°/9 und Schmp. 21° (starke Neigung zur Unterkühlung!).

Dass in (X) tatsächlich eine Si-O-Bindung und nicht eine Si-NH-Bindung vorliegt (diese isomere Struktur wäre theoretisch denkbar), ergibt sich nicht nur aus der Reaktion des Hydrolyseproduktes (das ebenso wie (V) und (IX) mit Formalin unter Harzbildung kondensiert) mit Nitrit und β -Naphthol, die das Vorliegen eines sekundären Amins beweist, sondern auch aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Versuchsteil).

Dass bei der Reaktion von *o*-Aminothiophenol mit (I) unter vergleichbaren Bedingungen nach



neben (VI) in ausgezeichneten Ausbeuten 2,2-Dimethyl-benzo-2-sila-1-aza-4-thian (XI) entsteht, erklärt sich aus der Tatsache, dass der nucleophile Charakter des Schwefels gegenüber Kohlenstoff dem des Stickstoffs überlegen ist. In (XI) liegt somit die bei (X) denkbare, aber nicht gefundene Struktur (Austausch von O durch S) vor. Die Struktur ergibt sich neben dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Versuchsteil) auch daraus, dass das Hydrolyseprodukt keine durch Jod oxydierbaren HS-Gruppen aufweist. Das in nicht protonenaktiven organischen Lösungsmitteln gut lösliche (XI) stellt eine gelbe, viskose Flüssigkeit dar, die bei 151–154°/8 unzersetzt destilliert werden kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Darstellung von (V)

(a) *Darstellung nach Gl. (1)*. Zu einer Lösung von 22 g (0.2 Mol) Brenzcatechin und 4.4 g (0.4 Mol) Triäthylamin in ca. 350 ml Benzol tropft man unter Rühren 28.4 g Chlormethyldimethyl-chlor-silan (0.2 Mol). Nach 4-stündigem Rückflusskochen saugt man vom abgeschiedenen Kristallbrei (Triäthylammoniumhydrochlorid) ab und wäscht diesen 3 mal mit 50 ml Benzol. Die benzolische Lösung wird destilliert, nach Entfernung des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum; Sdp. 102–106°/10. Ausbeute 32 g entspr. 89% d. Theorie. Schmp. 28° (neigt stark zur Unterkühlung). (Gef.: C, 59.1; H, 6.60; Si, 14.8; Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 184. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Si}$; ber.: C, 59.9; H, 6.71; Si, 15.6%; Mol.-Gew., 130.25).

Das IR-Spektrum* zeigt folgende Peaks: 3020 (schw.) 2900 (m). 2820 (m.) 1610 (m.) 1580 (st.) 1490 (s.st.) 1440 (m.) 1400 (m.) 1300 (st.) 1270 (s.st.) 1240 (s.st.) 1220 (m.) 1180 (m.) 1100 (st.) 1040 (st.) 985 (st.) 910 (s.st.) 840 (st.) 820 (st.) 790 (st.) 750 (s.st.).

Das PMR-Spektrum** zeigt drei Singulett-peaks, deren Flächenintegrale sich wie 2.15:1:2.86 (Theorie: 2:1:3) verhalten. Sie weisen eine chemical shift von -6.75 (aromatischer H), -3.7 (CH_2) und -0.38 (CH_3) p.p.m. gegen TMS auf.

(b) *Darstellung nach Gl. (2)*. 22 g (0.2 Mol) Brenzcatechin und 22 g (0.2 Mol) Triäthylamin werden mit 24.8 g (0.2 Mol) Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan, wie oben geschildert, zur Umsetzung gebracht. Bei der destillativen Aufarbeitung erhält man als Hauptfraktion eine bei $120-125^\circ/13$ siedende farblose Flüssigkeit, deren Spektrum deutlich eine OH-Bande zeigt. Sie enthält kein hydrolysierbares Chlor. Schliesst man jedoch die Substanz in einer Bombe mit Na_2O_2 auf, so finden sich 14.7% Cl (Theorie: 16%). Ausb. 34 g das entspricht 79% der Theorie. 21.6 g des Zwischenproduktes (0.1 Mol) werden mit 10.1 g (0.1 Mol) Triäthylamin in 200 ml Benzol 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Dabei scheidet sich wieder Triäthylammoniumhydrochlorid ab. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führt zu der unter (a) beschriebenen Verbindung in ca. 90%iger Ausbeute (16 g).

(c) *Darstellung nach Gl. (4)*. 4.6 g (0.2 Mol) Natrium löst man unter trockenem Stickstoff in ca. 100 ml Methanol. Dazu gibt man 11 g (0.1 Mol) Brenzcatechin, gelöst in 100 ml Methanol; durch Abdampfen des Methanols erhält man das Dinatriumsalz des Brenzcatechins. Es wird unter Stickstoff (sehr oxydationsempfindlich) getrocknet und in ca. 200 ml trockenem Dioxan aufgeschlämmt. Dann werden 14.2 ml (0.1 Mol) Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan unter Rühren zugetropft und 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abfiltrieren des NaCl wird die Lösung destilliert. Man erhält dabei in 55%iger Ausbeute (10 g) die Verbindung (V), identifiziert durch Siedepunkt, Schmelzpunkt und IR-Spektrum.

(2) Hydrolyse der Verbindung (V)

Etwa 5 ml der Verbindung (V) werden in 50 ml Wasser, das mit einigen Tropfen konz. HCl angesäuert ist, 10 Min. gekocht. Nach dem Ausziehen der Lösung mit Äther und Abdampfen des Äthers erhält man ein Öl (III), das bei $190^\circ/4$ siedet. (Gef.: C, 57.74; H, 6.75. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Si}_2\text{O}_5$; ber.: C, 57.10; H, 6.92%.)

Dieses Öl kann mit Formaldehydlösung zu einem honigartigen Produkt kondensiert werden, das beim Erhitzen auf 300° zu einem Harz erstarrt.

(3) Reaktion von *o*-Phenylendiamin mit Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan

Die Umsetzung wird nach 1(a) mit 22 g (0.2 Mol) *o*-Phenylendiamin, 44 g Triäthylamin und 28.4 g (0.2 Mol) Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan ausgeführt. Bei der destillativen Aufarbeitung erhält man als Hauptfraktion eine bei $142-144^\circ/4$ siedende farblose Flüssigkeit, die in der Vorlage zu farblosen Kristallen vom Schmp. $50-52^\circ$ erstarrt. Die Substanz ist oxydationsempfindlich, d.h. sie färbt sich beim Stehen an der Luft braun. Ausb. 30 g entspr. 83% d. Theorie. (Gef.: C, 58.57; H, 7.75; N, 15.71. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Si}$; ber.: C, 60.0; H, 7.87; N, 15.8%). Mol.-Gew. (ebull. in Benzol) 185.2.

* Perkin-Elmer "Infra-cord" Spektrophotometer, Modell 137.

** 5-proz. Lösung in CCl_4 , Varian A 60 (60 Mc), Standard TMS.

Das IR-Spektrum zeigt folgende Hauptbanden: 3330 (s.st.) 3000 (m.) 2800 (m.) 1600 (s.st.) 1500 (s.st.) 1440 (st.) 1420 (m.) 1370 (st.) 1310 (st.) 1290 (s.st.) 1260 (schw.) 1210 (st.) 1110 (st.) 1060 (st.) 920 (s.st.) 850 (s.st.) 820 (m.) 750 (schw.) 740 (s.st.).

Das PMR-Spektrum zeigt 4 Peaks mit einer chem. shift von -6.35 (aromatisches Multipllett), -3.3 (NH), -2.5 (CH_2), -0.25 (CH_3) p.p.m. mit Signalen, deren Flächenintegrale sich wie 0.85:1:2.2:3.1 verhalten, Theorie = 1:1:2:3.

(4) *Reaktion von o-Aminophenol mit Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan*

22 g (0.2 Mol) o-Aminophenol, 44 g (0.4 Mol) Triäthylamin und 28 g (0.2 Mol) Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan werden wie bei 1(a) zur Reaktion gebracht. Bei der Destillation erhält man bei 9 mm bei $126-131^\circ$ ein farbloses Destillat in 90%iger Ausbeute (= 32 g), das bei 21°C erstarrt. (Gef.: C, 59.1; H, 7.26; N, 7.95; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 179.5. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NOSi}$. ber.: C, 60.0; H, 7.25; N, 7.8%; Mol.-Gew., 179.26).

Das IR-Spektrum zeigt folgende Hauptbanden: 3330 (s.st.) 3000 (st.) 2860 (st.) 2750 (st.) 1590 (s.st.) 1480 (s.st.) 1400 (st.) 1300 (s.st.) 1250 (s.st.) 1150 (st.) 1130 (m.) 1080 (s.st.) 1050 (st.) 910 (s.st.) 830 (s.st.) 740 (s.st.).

Das PMR-Spektrum zeigt ausser dem Multipllett der aromatischen Protonen bei -6.5 p.p.m., 3 Singulettts bei -3.5 (NH), -2.5 (CH_2) und -0.33 (CH_3) p.p.m.

(5) *Reaktion von o-Aminothiophenol und Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan*

25 g (0.2 Mol) o-Aminothiophenol, 44 g (0.4 Mol) Triäthylamin und 28 g (0.2 Mol) Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan reagieren wie bei 1(a) beschrieben. Bei der Destillation bei 8 mm erhält man bei $151-154^\circ$ ein gelbliches Öl, das von Wasser hydrolysiert wird, dessen wässrige Lösung aber Jodlösung nicht entfärbt. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Si-N-Bindung besteht darin, dass das Hydrolyseprodukt positiv auf prim. Amin, negativ auf sekundäres Amin reagiert. Ausb. 31 g entspr. ca. 80% d. Th. (Gef.: C, 54.4; H, 6.52; N, 7.74; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 204. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NSSi}$. ber.: C, 55.2; H, 6.67; N, 7.2%; Mol.-Gew. 195.26.)

Das IR-Spektrum zeigt folgende Hauptbanden: 3330 (st.) 3000 (m.) 2900 (m.) 2880 (schw.) 1640 (st.) 1580 (st.) 1470 (st.) 1450 (s.st.) 1370 (st.) 1300 (st.) 1250 (st.) 1150 (schw.) 1120 (m.) 1050 (m.) 1040 (m.) 905 (s.st.) 840 (s.st.) 795 (s.st.) 750 (s.st.).

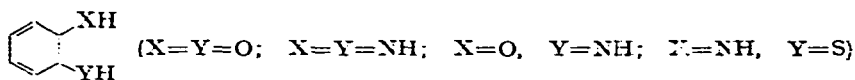
Das PMR-Spektrum zeigt ausser dem Multipllett der aromatischen Protonen bei -6.5 p.p.m. 3 Resonanzsingulettts bei -3.46 (NH) -1.67 (CH_2) und -0.3 (CH_3) p.p.m., deren Flächenintegrale sich wie 0.9:2:6.2 verhalten (Theorie = 1:2:6).

DANK

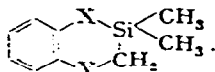
Herrn Dr. H. SCHMIDBAUR danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren ebenso wie dem "Fonds der Chemischen Industrie" und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan mit o-disubstituierten Benzolen



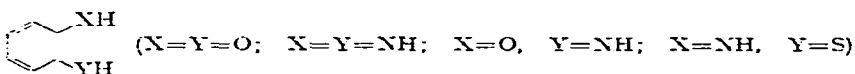
Liefert in Gegenwart von Triäthylamin in ausgezeichneten Ausbeuten die neuen Heterocyklen



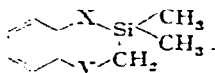
Die gut in organischen Lösungsmitteln löslichen neuen Verbindungen werden von Wasser und Alkoholen solvolysiert. Im Vakuum sind sie unzersetzt destillierbar. Beim Erhitzen mit Formaldehyd entstehen hochpolymere Produkte vom Bakelit-Typ.

SUMMARY

The reaction of (chloromethyl)dimethylchlorosilane with *o*-disubstituted benzenes



in the presence of triethylamine results in excellent yields of the new heterocycles



The new compounds which are readily soluble in inert organic solvents and are solvolyzed by water and alcohols, may be distilled without decomposition *in vacuo*. By heating with formaldehyde they form via condensation highly polymeric products of the Bakelite-type.

LITERATUR

- 1 K. A. ANDRIANOW UND L. I. MAKAROWA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 127 (1959) 1213; *C.A.*, 54 (1960) 262a.
- 2 R. H. KRIEBLE UND I. R. ELLIOT, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1810.
- 3 W. SIMMLER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 349.
- 4 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1019.
- 5 M. SCHMIDT UND M. WIEBER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1426.
- 6 M. SCHMIDT UND M. WIEBER, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 909.

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 22-27