

Preliminary communication

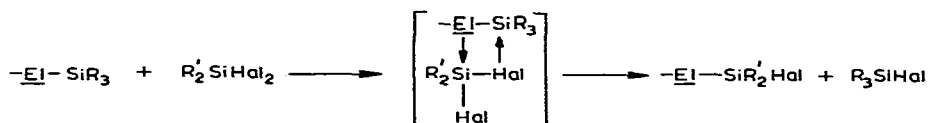
Neuartige Umsilylierungsreaktionen mit 2-Benzthiazolyltrimethylsilan

P. JUTZI und H.J. HOFFMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, 87 Würzburg, Landwehr (Deutschland)

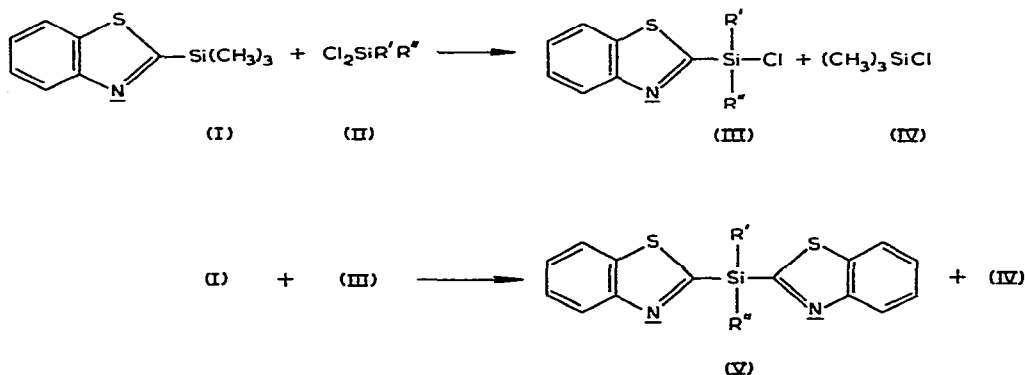
(Eingegangen den 30. Mai 1972)

Unter dem Begriff der Umsilylierung werden Reaktionen zusammengefasst, bei welchen ein Austausch von Trialkylsilylgruppen gegen neue funktionelle Organosilylliganden nach folgendem Schema stattfindet:



Derartige Reaktionen wurden bisher bei Siloxanderivaten¹, Silylaminen^{1,2}, N-silylierten Sulfoximinen³, Sulfdüminen^{4,5}, Phosphiniminen⁶ und Carbodiimiden¹ sowie bei C-silylierten Phosphinmethylenen⁷ beschrieben.

Nach einem anderen Reaktionsmechanismus ablaufende Umsilylierungsreaktionen beobachteten wir bei der Umsetzung von 2-Benzthiazolyltrimethylsilan (I)^{*,8} mit Organodichlorsilanen (II) bzw. Siliciumtetrachlorid. Durch Silylgruppenaustausch entstehen schon unter sehr milden Bedingungen Trimethylchlorsilan (IV) und 2-benzthiazolylsubstituierte Chlorsilane (III), die nicht fassbar sind und sofort eine weitere Umsilylierung von (I) zu Bis-2-benzthiazolylsilanen (V) auslösen:



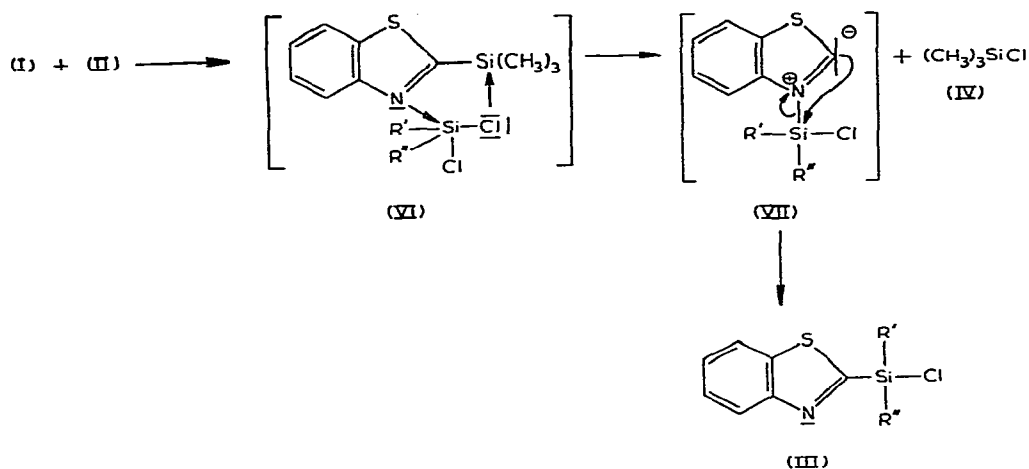
*Verb. (I) wird dargestellt aus 2-Benzthiazolyl-lithium⁹ und Trimethylchlorsilan; Kp. 70–72°/0.09 mm.

TABELLE 1

Bis-2-benzthiazolylsilane (V) ^a	R'	R''	Fp. [°C]	Aus. (%)
(Va)	CH ₃	CH ₃	136	71
(Vb)	CH ₃	H	104	70
(Vc)	CH ₃	Cl	100	55
(Vd)	Cl	Cl	118	65

^aDie Struktur der Verb. Va–Vd ist durch Analysen und ¹H-NMR-Spektren gesichert.

Für die Bildung der nach diesem Reaktionsprinzip dargestellten Siliciumverbindungen (Va–Vd) (Tabelle 1) diskutieren wir folgenden Mechanismus:



Die Reaktion beginnt mit einem nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms in (I) am Siliciumatom des Dichlorsilans (II), von welchem ein Chlorligand nun das Siliciumatom in (I) ebenfalls nukleophil angreift. Ein cyclischer Übergangszustand (VI) mit jeweils fünfbindigen Siliciumatomen ist denkbar. Nach Abspaltung von Trimethylchlorosilan (IV) entsteht intermediär das Zwitterion (VII), welches sich durch Silylgruppenwanderung und unter Rückbildung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in Form von (III) stabilisiert. (III) fungiert nun seinerseits als Chlorsilankomponente in einer weiteren Umsilylierungsreaktion.

Umsilylierungen dieser Art sind nicht auf 2-Benzthiazolylsilane beschränkt. In 2-Stellung trimethylsilylsubstituierte Derivate des Thiazols, 1-Methylimidazols und 1-Methylbenzimidazols reagieren analog, in Abhängigkeit vom Heterocyclus werden aber sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet¹⁰.

ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT

Unter Inertgasatmosphäre werden die Reaktanten (I) und (II) in stöchiometrischen Mengen zusammengegeben. Die Entstehung von (IV) und (V) wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur kristallisieren die Verb. Va–Vb aus dem Reaktionsgemisch aus; sie werden über eine Umkehrfritte abgetrennt und aus CCl₄ umkristallisiert.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 J.J. Moscovy und A.G. Mac Diarmid, *Chem. Commun.*, 14 (1965) 307.
- 2 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1971) 1131.
- 3 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 317.
- 4 W. Wolfsberger und H.H. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 384 (1971) 131.
- 5 O.J. Scherer und R. Wies, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 1486.
- 6 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 7 H. Schmidbaur und W. Malisch, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 84.
- 8 H.J. Hoffmann, *Diplomarbeit Univ. Würzburg* 1972.
- 9 H. Gilman und R.H. Meen, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 73.
- 10 P. Jutzi und W. Sakriss, unveröffentlicht.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)