

Preliminary communication

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXV*. BROMIERENDE SPALTUNG VON 1,1,2,2-TETRAMETHYL-1,2-DISILA-4-CYCLOHEXEN

LEONHARD BIRKOFER*, VERA FOREMNY und GÜNTER SCHMIDTBERG

*Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1,
 D-4 Düsseldorf (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. September 1977)

Summary

Treatment of 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexene (I) with bromine leads with ring cleavage to the following compounds: 1-bromo-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexene, which was found to be the main product, 1,4-dibromo-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexene, 1-bromo-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-3,5-hexadiene, 1,2-dibromo-1,1,2,2-tetramethyldisilane, 1,4-dibromo-2-butene, and 1,2,3,4-tetrabromo-n-butane.

A compound formed in the reaction of I with HBr was then allowed to react with sodium methoxide, and gave 1-methoxy-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexene.

Das von uns [2] vor einigen Jahren beschriebene 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexen (I) ist eine sehr reaktive Verbindung, die sich z.B. leicht zu 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilacyclohexan hydrieren lässt und beim Destillieren ohne Luftausschluss oder auch bei längerem Stehen an der Luft unter Spaltung der Si—Si-Bindung und Einschub von Sauerstoff in 2,2,7,7-Tetramethyl-1-oxa-2,7-disila-4-cyclohepten übergeht.

Um die Reaktion von I mit Brom zu untersuchen, versetzten wir I in Methylchlorid bei etwa -40 bis -60°C tropfenweise mit einer äquimolaren Menge Brom, wobei sofortige Entfärbung stattfand. Eine gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse (GC/MS) des Reaktionsgemisches zeigte, dass die Bromierung von I eine Vielzahl von Reaktionsprodukten ergab (Fig. 1).

So konnten neben 1-Brom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexen (VIII), das als Hauptprodukt auftrat, noch 1,4-Dibrom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexen (II), 1-Brom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-3,5-hexadien (III), 1,2-Dibrom-1,1,2,2-

* LXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

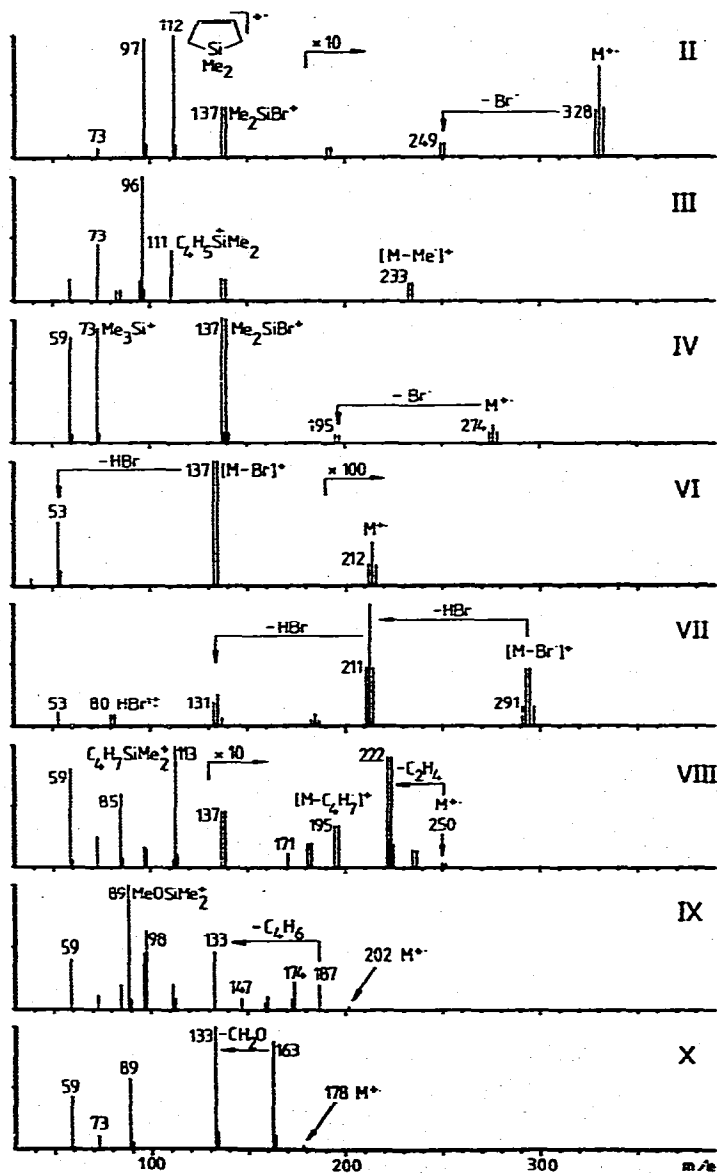
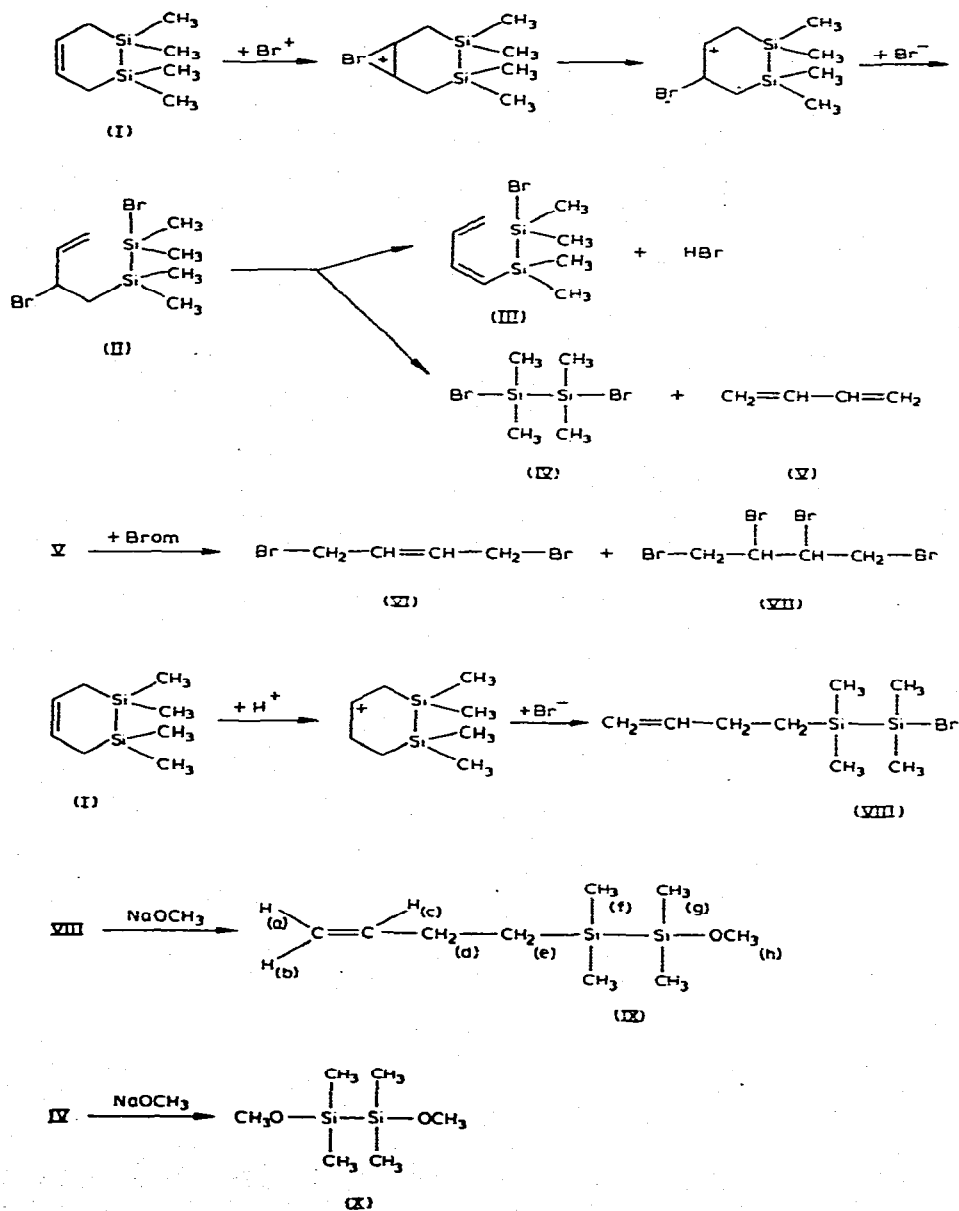


Fig. 1. Massenspektren der Verbindungen II, III, IV, VI, VII, VIII, IX, X.

tetramethyldisilan (IV), 1,4-Dibrom-2-buten (VI) und 1,2,3,4-Tetrabrom-n-butan (VII) nachgewiesen werden.

Bei dem Ablauf der Reaktion ist anzunehmen, dass, wie bei der Bromierung einer olefinischen Doppelbindung, primär eine Addition eines Brom-Kations an I erfolgt, wobei zunächst über ein Bromonium-Ion ein Carbonium-Ion entsteht. Das Brom-Anion greift nun nicht, wie zu erwarten war, das dem bereits bromierten



Kohlenstoff benachbart stehende Kohlenstoff-Atom an, sondern ein Si-Atom, wobei sich unter Si-C-Spaltung das 1,4-Dibrom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexen (II) bildet. II ist nun einerseits unter Eliminierung von Bromwasserstoff in 1-Brom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-3,5-hexadien (III) übergegangen, andererseits aber auch in 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetramethyldisilan (IV) und Butadien (V) zerfallen. V selbst wurde nicht nachgewiesen, da es sich offenbar sofort mit Brom

zu 1,4-Dibrom-2-buten (VI) und 1,2,3,4-Tetrabrom-n-but-1,3-dien (VII) umsetzte.

Die Entstehung von 1-Brom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexen (VIII) ist so zu erklären, dass der beim Übergang von II in III freiwerdende Bromwasserstoff auf noch unumgesetztes I wirkt, wobei das Proton zunächst die Doppelbindung in I angreift. Das dabei entstandene Kation erleidet unter Einwirkung des Brom-Anions eine Si-C-Spaltung, wie sie von uns bei der Einwirkung organischer Säuren auf I beobachtet wurde. Mit Essig-, Propion- und Ameisensäure traten dabei 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-5-hexenylacetat, -propionat und -formiat auf [2].

Das Hauptprodukt VIII versuchten wir destillativ zu isolieren, was jedoch wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht möglich war. Um zu einem stabilen Produkt zu gelangen, tauschten wir in VIII das Brom durch Umsatz mit Natriummethoxid gegen eine Methoxygruppe aus, und konnten destillativ das stabile 1-Methoxy-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexen (IX) isolieren. Die Lage der Doppelbindung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Neben IX liess sich durch GC/MS auch 1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (X) feststellen.

Wenn die Vorstellung der Bildung von VIII richtig ist, muss sich diese Verbindung auch direkt durch Einwirken von Bromwasserstoff auf I bilden. Die GC/MS Untersuchung bestätigte die Bildung grösserer Mengen von VIII auf diesem Wege, das wir aus Stabilitätsgründen ebenfalls in IX übergeführt haben.

Experimenteller Teil

Die gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse wurde mit einem Massenspektrometer CH 5/II der Firma Varian MAT durchgeführt, das über einen Biemann-Watson-Separator mit einem Gaschromatographen 5750 der Firma Hewlett-Packard gekoppelt war. Ionisierungsenergie: 20 eV; Ionenquellentemperatur: 180°C; Separatortemperatur: 200°C. Gaschromatographische Trennbedingungen: 2 m Glassäule, 3 mm i.D., gepackt mit 5% Silicongummi OV-17 auf Chromosorb W (AW-DMCS); Temperaturprogramm: ab 50°C mit 8°/min bis 300°C. Das Protonenresonanzspektrum wurde mit dem Gerät A-60 A der Firma Varian GmbH, Darmstadt aufgenommen.

1-Brom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexen (VIII). In einem mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Thermometer versehenen Kolben wurde unter Argon und Feuchtigkeitsausschluss zu 29.0 g (170 mmol) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexen (I), gelöst in 200 ml Dichlormethan, unter Rühren (magnetisch) eine Lösung von 27.2 g Brom (170 mmol) in 250 ml Dichlormethan bei -40 bis -60°C innerhalb 6 h zugetropft. Anschliessend rührte man bei 20°C noch weitere 2 h, zog das Lösungsmittel ab und unterwarf die zurückbleibende leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit einer GC/MS-Analyse.

1-Methoxy-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexen (IX). Eine Lösung von 12.2 g (50 mmol) VIII in 150 ml Dichlormethan versetzte man in einem mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer ausgestattetem Kolben unter Argon, Feuchtigkeitsausschluss und magnetischem Rühren bei etwa 28°C tropfenweise mit 8.10 g (150 mmol) Natriummethoxid, das in etwa 20 ml absol. Methanol gelöst war. Hierbei fiel Natriumbromid aus. Nach insgesamt 24 h Rühren wurde die vom NaBr befreite Lösung i. Vak. abgezogen, und die zurückbleibende Flüssigkeit destilliert, wobei IX als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30°C/0.14 Torr und n_D^{20} 1.4707 anfiel. Ausb. 3.0 g (33.3%).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 ; TMS_{int}): τ 9.90 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_{2f}$) 9.15 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_{2g}$), 9.28 (m, SiCH_2e), 7.89 (m, CH_2d) 6.60 (s, SiOCH_3h), 5.06 (d, H_a), 4.96 (d, H_b) 4.08 (m, H_c);
Massenspektrum (20 eV): m/e 202. Gef.: C, 53.63; H, 10.54; Si, 28.15. $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}_2$
ber.: C, 53.40; H, 10.95; Si, 27.75%.

VIII aus I und HBr. 170 mg (1 mmol) I, gelöst in 100 ml absol. n-Pentan, wurden auf -60 bis -80°C gekühlt, und unter Argon und Feuchtigkeitsausschluss 22.4 ml Bromwasserstoff (1 Blase/sec) eingeleitet. Die GC/MS-Analyse des Reaktionsgemisches bewies die Bildung von VIII. VIII wurde, wie oben beschrieben, in IX übergeführt.

Literatur

- 1 L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber., 110 (1977) 3314.
- 2 L. Birkofer und W. Weniger, Chem. Ber., 106 (1973) 3595.