

Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) 209–216
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

NEUERE UNTERSUCHUNGEN AN BENZOTHAZOL-2-YL-SILANEN UND -GERMANEN

PETER JUTZI, HANS-JOACHIM HOFFMANN, KARIN BEIER und KARL HEINZ WYES

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D 87 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Juni 1974)

Summary

Transsilylation reactions of benzothiazol-2-ylsilanes with chlorosilanes are sensitive to small variations in the ligands of both components. Exchange reactions of benzothiazol-2-yltrimethylsilane (Ia) with chlorogermanes yield di-, tri-, and tetra-benzothiazol-2-ylgermanes. Disproportionation reactions precede the transsilylation reactions of Ia with chlorosilanes containing Si—H bond. The results of differential thermal analyses support the formation of coordination polymers in some dibenzothiazol-2-yl-silanes and -germanes.

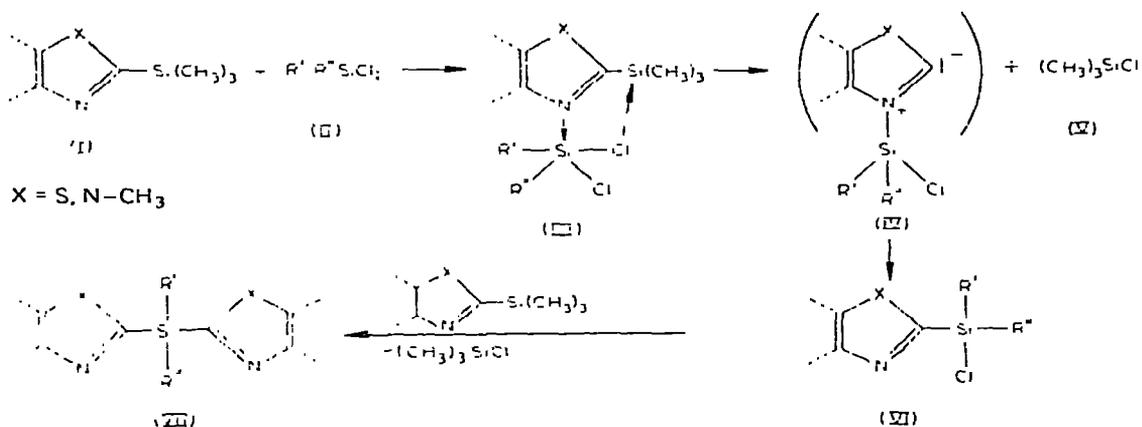
Zusammenfassung

Umsilylierungsreaktionen von Benzothiazol-2-ylsilanen mit Chlorsilanen können durch geringe Veränderungen in den Liganden beider Komponenten verhindert werden. Austauschreaktionen von Benzothiazol-2-yltrimethylsilan (Ia) mit Chlorgermanen führen zu Di-, Tri- und Tetrabenzothiazol-2-ylgermanen. Umsilylierungsreaktionen von Ia mit Chlorsilanen mit Si—H-Bindung gehen Disproportionierungsreaktionen voraus. Die Ergebnisse von Differentialthermoanalysen sprechen für die Entstehung von Koordinationspolymeren bei einigen Dibenzothiazol-2-ylsilanen und -germanen.

Vor kurzem haben wir über neuartige Umsilylierungsreaktionen mit Benzothiazol-2-yltrimethylsilan [1, 2], *N*-Methylimidazol-2-yl- und *N*-Methylbenzimidazol-2-yltrimethylsilan [3] berichtet. Beim Zusammengeben dieser Verbindungen des Typs (I) mit Silanen (II), die mindestens zwei Chlorfunktionen besitzen, entstehen schon bei Raumtemperatur neue Silane (VII) mit zwei heterocyclischen Liganden. Im Primärschritt erfolgt ein elektrophiler Angriff der Dichlorsilankomponente (II) am Imino-Stickstoff des Heteroaromaten. Hierbei wird sowohl die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom

des Heterocyclus und dem Siliciumatom in (I) als auch die Si—Cl-Bindung in (II) induktiv geschwächt. Über einen vermutlich cyclischen Übergangszustand (III) mit fünfbindigen Siliciumatomen greift ein Chlorligand in (II) nukleophil das Si atom in (I) an. Nach Spaltung der Si—C-Bindung in (I) und einer der beiden Si—Cl-Bindungen in (II) entsteht Trimethylchlorsilan (V). Das zurückbleibende Zwitterion (IV) stabilisiert sich durch Silatropie, wodurch ein neues Chlorsilan VI mit einem heterocyclischen Liganden gebildet wird, welches seinerseits einer neuen Umsilylierung unterliegt, die zur Entstehung der zweifach heterocyclisch substituierten Silane des Typs (VII) führt (Schema 1).

SCHEMA 1



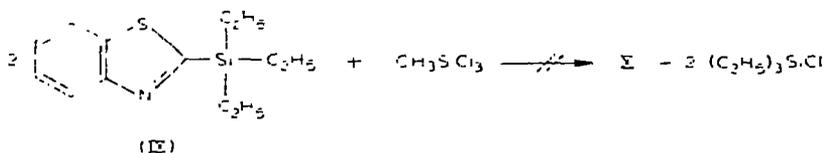
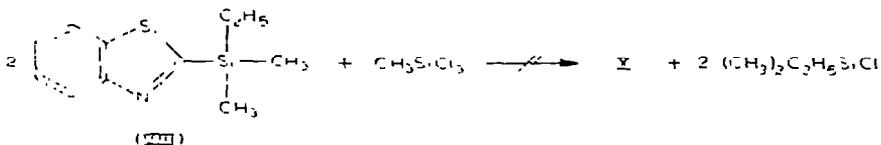
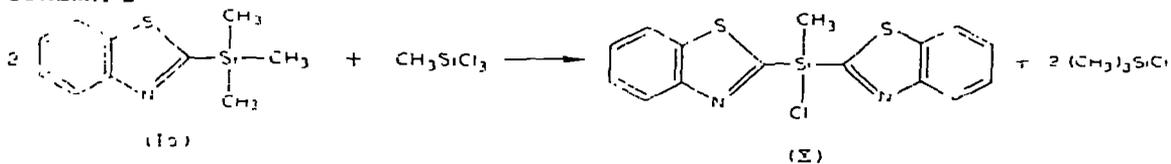
Wir konnten zeigen, dass eine erfolgreiche Umsilylierung sowie die Entstehung monomerer Umsilylierungsprodukte von der Nukleophilie des Imino-Stickstoffs in (I) bzw. (VII) und von der Lewis-Acidität des eingesetzten Chlorsilans (II) bestimmt werden [3]. Wir berichten hier über neuere Beobachtungen bei Silylgruppenaustauschreaktionen an Benzothiazol-2-ylsilanen und über Ergebnisse von Differentialthermoanalysen an Dibenzothiazol-2-ylsilanen und -germanen.

Ligandeneffekte

Um auch andere elektrofuge Abgangsgruppen als die Trimethylsilylgruppe zu testen, haben wir das Benzothiazol-2-yl-dimethyläthylsilan (VIII) und das Benzothiazol-2-yl-triäthylsilan (IX) eingesetzt, welche aus Benzothiazol-2-yl-lithium und den entsprechenden Chlorsilanen dargestellt werden.

Bei der Umsetzung von Benzothiazol-2-yl-trimethylsilan (Ia) mit Methyltrichlorsilan entsteht in einer recht schnell verlaufenden Umsilylierungsreaktion das Dibenzothiazol-2-ylmethylchlorsilan (X) [1, 2]. Versucht man jedoch, die Verbindungen (VIII) bzw. (IX) mit Methyltrichlorsilan umzusetzen, beobachtet man auch nach Monaten noch keine Reaktion (Schema 2). Dies lässt sich so erklären, dass in den Verbindungen (VIII) bzw. (IX) Äthylliganden entweder einen nukleophilen Angriff am Siliciumatom erschweren oder aber die induktive Schwächung der Silicium—Kohlenstoff-(Heterocyclus)-Bindung merklich

SCHEMA 2



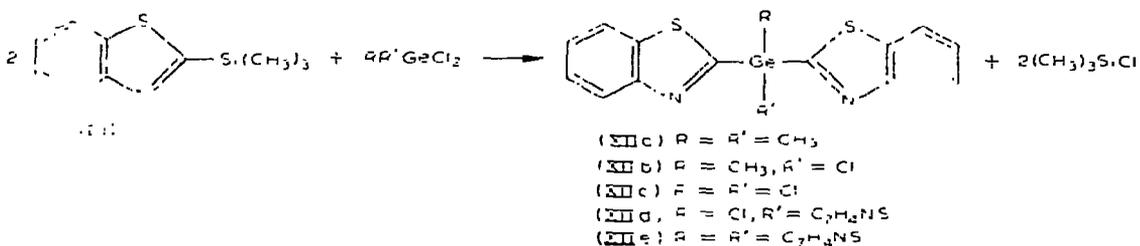
reduzieren. In jedem Fall ist es überraschend, dass bereits der Ersatz einer Methyl- gegen eine Äthylgruppe den Ablauf einer Umsilylierungsreaktion verhindern kann.

Auch geringe Veränderungen bei den Dichlorsilankomponenten (II) haben deutliche Auswirkungen, wie wir bei Reaktionen mit dem Benzothiazol-2-yl-trimethylsilan (Ia) zeigen konnten. Wie schon erwähnt, verläuft die Umsilylierung von (Ia) mit Methyltrichlorsilan sehr schnell, dagegen beobachteten wir mit Äthyl-, n-Propyl- und n-Butyltrichlorsilan bei Raumtemperatur keine Reaktion. Erst bei Temperaturen über $\sim 120^\circ\text{C}$ tritt eine Trimethylchlorsilanabspaltung ein, aus den Reaktionsrückständen konnten nach dieser thermischen Behandlung jedoch keine einheitlichen Produkte mehr isoliert werden. Ähnliche Beobachtungen machten wir bei der Umsetzung von (Ia) mit Diäthyl- und Diphenyldichlorsilan.

Obige Untersuchungen zeigen sehr deutlich, dass bereits relativ geringe sterische und induktive Effekte Umsilylierungsreaktionen entscheidend beeinflussen können.

Reaktionen mit Chlorgermanen

Durch Umsetzung von (Ia) mit verschiedenen Chlorgermanen (XI) gelangt man zu benzothiazol-2-ylsubstituierten Germaniumverbindungen (XII), die zum Teil als Vorstufen für Germacyaninsysteme von Interesse sind.

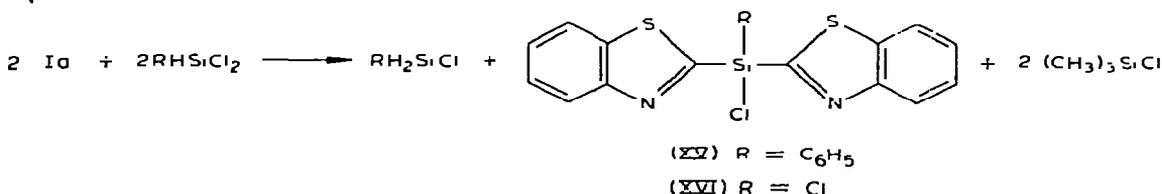


Anders als bei der Reaktion von (Ia) mit Siliciumtetrachlorid [1, 2] gelingt mit Germaniumtetrachlorid die Synthese von Verbindungen, die mehr als zwei Benzothiazol-2-ylgruppen tragen. Der Grad der Substitution ist nicht nur von der Stöchiometrie, sondern auch sehr stark von der Reaktionszeit abhängig: Umsetzung von (Ia) mit GeCl_4 führt bei Reaktionszeiten von wenigen Tagen stets zur Bildung von (XIc). Lässt man die Reaktanten jedoch mehrere Monate aufeinander einwirken, so erhält man die tri- und tetrabenzothiazol-2-ylsubstituierten Germane (XIId) bzw. (XIe). Ein einfacher Austausch von Silyl- gegen Germylgruppen zum Benzothiazol-2-yltrichlorgerman lässt sich auch hier nicht realisieren. Bei entsprechenden Versuchen konnte jeweils nur die Verbindung (XIc) isoliert werden.

Reaktionen von Chlorsilanen mit Si-H-Funktion

Während die Umsetzung von (Ia) mit Methylchlorosilan in guter Ausbeute zum Dibenzothiazol-2-ylmethylsilan führt, haben wir bisher mit Phenylchlorosilan (XIII) und Trichlorosilan (XIV) neben Ausgangssubstanzen nur wenig polymere Produkte erhalten [1, 2]. Erst bei Ansätzen mit längeren Reaktionszeiten entstehen auch mit (XII) bzw. (XIV) kristalline Verbindungen, die aber nicht den erwarteten Umsilylierungsprodukten entsprechen. Mit (XIII) erhielten wir das Dibenzothiazol-2-ylphenylchlorosilan (XV), im Falle von (XIV) das Dibenzothiazol-2-ylchlorosilan (XVI), welche wir bereits auf anderem Wege hergestellt hatten [1, 2, 4].

Die Entstehung von (XV) und (XVI) kann erklärt werden, wenn man den Reaktionsverlauf in zwei Schritte separiert. Unter der katalytischen Wirkung der silylierten aromatischen Stickstoffbase (Ia) disproportionieren die eingesetzten Silane grösstenteils, noch bevor sie eine Umsilylierung eingehen. Derartige Disproportionierungsreaktionen von Silanen sind mit anderen Katalysatoren wie mit Tetraalkylammoniumhalogeniden [5], Dialkylcyanamiden [6, 7], Nitrilen [7], Pyridin [8] und silylierten Trimethylphosphoranen [9] bereits beschrieben worden:



Die hierbei entstehenden Silane RSiCl_3 unterliegen dann Umsilylierungsreaktionen, als deren Ergebnis neben Trimethylchlorosilan die Verbindungen (XV) bzw. (XVI) entstehen.

Differentialthermoanalysen von Dibenzothiazol-2-ylsilanen und -germanen

Alle bisher vor uns dargestellten Dibenzothiazol-2-ylsilane und -germane

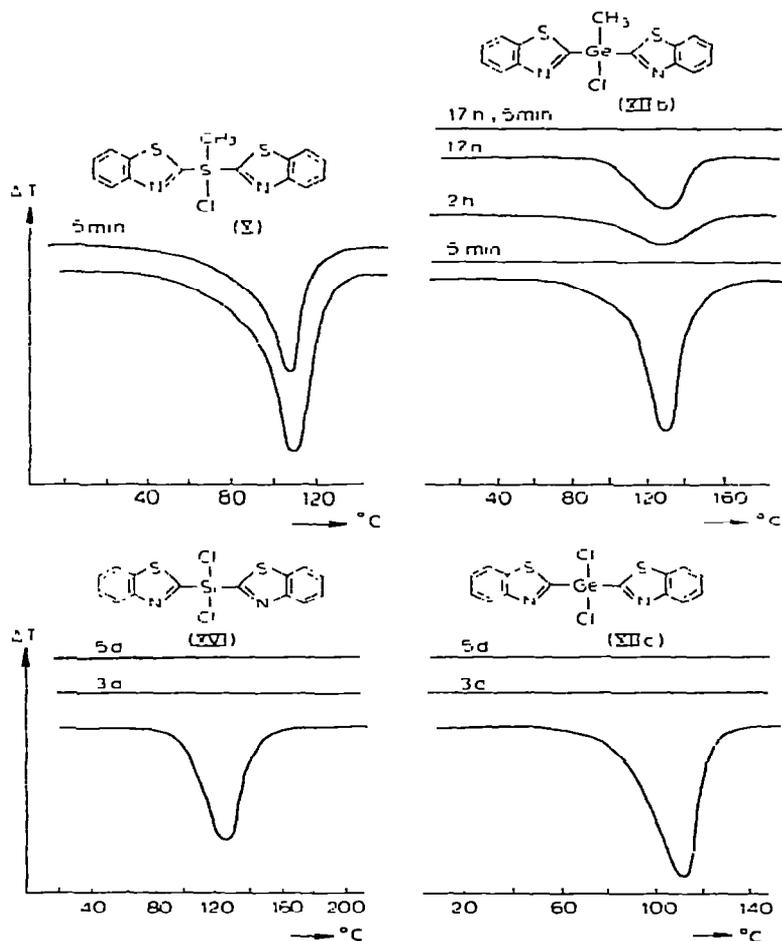


Fig. 1.

wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich die meisten Verbindungen wie das in Fig. 1 aufgeführte Dibenzothiazol-2-ylmethylchlorosilan (X) verhalten. Beim Aufheizen der Proben beobachtet man einen einzigen endothermen Peak, der den Schmelzvorgang charakterisiert. Dieser Peak ist beim wiederholten Aufheizen immer reproduzierbar, was die untersuchten Verbindungen in ihren thermischen Eigenschaften als "normal" klassifiziert.

Andere Ergebnisse lieferten die Thermoanalysen der Verbindungen (XIIb), (XIIc) und (XVI). Wie Fig. 1 zeigt, werden bei (XIIc) und (XVI) bei wiederholten Messungen die endothermen Schmelzvorgänge nicht mehr beobachtet, auch nicht bei Thermoanalysen, die erst nach mehreren Tagen noch einmal durchgeführt worden sind. Auch bei (XIIb) zeigt eine nach 5 Minuten wiederholte Messung keinen endothermen Peak. Allerdings werden in diesem Fall nach 2 bzw. 15 Stunden die Schmelzvorgänge wieder sichtbar.

Diese Befunde lassen sich damit erklären, dass bei (XIIb), (XIIc) und (XVI) unterkühlte Schmelzen vorliegen; während bei (XIIb) eine langsame Rekristalli-

sation eintritt, ist dies bei (XIIc) und (XVI) nicht der Fall. Bei Verbindungen dieses Typs kann die Entstehung unterkühlter Schmelzen durch die Ausbildung von Koordinationspolymeren hervorgerufen werden, da in demselben Molekül Lewis-acide und -basische Zentren vorliegen [3].

Die Beobachtung, dass dieser Effekt nur bei den dibenzothiazol-2-ylsubstituierten Silanen und Germanen auftritt, die durch die Chlorliganden über besonders Lewis-acide Silicium- bzw. Germaniumatome verfügen, bestärkt unsere Erklärung. Der Unterschied in den Differentialthermoanalysen von (X) und (XIIb) deutet an, dass in (XIIb) das vergleichsweise Lewis-acidere Zentralatom vorliegt, welches die Ausbildung von relativ schwachen polymeren Addukten ermöglicht.

Die so dargestellten Koordinationspolymere depolymerisieren beim Lösen in aprotischen Lösungsmitteln und kristallisieren wieder in monomerer Form aus. Auch in Lösung beständige polymere Addukte liegen bei Di(benz)imidazol-2-ylsilanen vor, da hier der Imino-Stickstoff vergleichsweise stärker basisch ist und zu stabileren Addukten führt [3].

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), Werte in ppm, neg. Vorz. von TMS zu niedrigeren Feldstärken, Intensitäten in eckigen Klammern; IR-Spektren: Perkin-Elmer 457, Angaben in cm⁻¹; Differentialthermoanalysen: Modell 999 Du Pont; C, H und N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Halogen-Werte wurden nach Wurzschnitt-Aufschluss durch Titration nach Volhard ermittelt. Mol.-Gewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol.

Benzothiazol-2-yl dimethyläthylsilan (VIII)

Aus 54.00 g (400 mMol) Benzothiazol, gelöst in 500 ml Tetrahydrofuran, und der äquivalenten Menge einer Butyllithium/Hexan-Lösung wird das Benzothiazol-2-yl lithium hergestellt [2, 3]. Zu dieser auf -78° C gekühlten Lösung werden langsam 49.06 g (400 mMol) Dimethyläthylchlorsilan getropft. Nach beendeter Zugabe erwärmt man langsam bis auf Raumtemperatur, zieht die Lösungsmittel ab und nimmt den öligen Rückstand in 200 ml Diäthyläther auf. Das hierbei ausfallende Lithiumchlorid wird abgetrennt, der Äther wird abgezogen. Durch Vakuumdestillation erhält man (VIII) als wasserklare, etwas viskose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen leicht gelblich färbt. Sdp. 117° C/1.5 mmHg; Ausbeute: 23.9 g (27 %). Gef.: C, 59.53; H, 6.83; N, 6.35; Mol. Gew. 215. C₁₁H₁₅NSSi; ber.: C, 59.68; H, 6.82; N, 6.32%; Mol. Gew. 221.38. ¹H-NMR (in Substanz): δ(Si(CH₃)₂) - 0.16 S [6]; δ(SiCH₂CH₃) - 0.40 M [5]; δ(Aromat. -H) -(6.71-8.13) M [4].

Benzothiazol-2-yl triäthylsilan (IX)

Durchführung analog der Darstellung von (VIII): Ansatz 16.30 g (120 mMol) Benzothiazol in 500 ml THF, 120 mMol Butyllithium in Hexan, 19.00 g (122 mMol) Triäthylchlorsilan. Sdp. 146° C/2 mmHg; Ausbeute: 9.0 g (30%). Gef.: C, 62.10; H, 7.79; N, 5.31; Mol. Gew. 241. C₁₃H₁₉NSSi; ber.: C, 62.59;

TABELLE 1

ANSÄTZE, REAKTIONSZEITEN UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON XIIa–XIIe

Verb.	(Ia)		RR'GeCl ₂		Reaktionszeit	Ausbeute	
	g	(mMol)	g	(mMol)		g (%)	
XIIa	4.14	(20.0)	(CH ₃) ₂ GeCl ₂	1.73 (10.0)	3 Tage	2.4	(65)
XIIb	4.14	(20.0)	CH ₃ GeCl ₃	1.93 (10.0)	2 Tage	3.4	(87)
XIIc	4.14	(20.0)	GeCl ₄	2.14 (10.0)	4 Tage	2.5	(61)
XIId	6.21	(30.0)	GeCl ₄	2.14 (10.0)	1 Monat	4.3	(84)
XIIe	8.28	(40.0)	GeCl ₄	2.14 (10.0)	3 Monate	5.0	(82)

H, 7.68; N, 5.61%; Mol. Gew. 249.43. ¹H-NMR (in Substanz): δ (Si(CH₂CH₃)₃) –0.96 M [15]; δ (Aromat. –H) –(7.16–8.2) M [4].

Dibenzothiazol-2-yl dimethylgerman (XIIa), Dibenzothiazol-2-yl methylchlorgerman (XIIb), Dibenzothiazol-2-yl dichlorgerman (XIIc), Tribenzothiazol-2-yl chlorgerman (XIId) und Tetrabenzothiazol-2-yl german (XIIe) (Siehe Tab. 1–3)

Die in Tab. 1 angegebenen stöchiometrischen Mengen an Chlorgermanen und Benzothiazol-2-ylmethylsilan (Ia) werden unter Rühren zusammengegeben. Nach den aufgeführten Reaktionszeiten werden die angefallenen kristallinen Feststoffe abgetrennt, mit Pentan gewaschen und aus CCl₄ umkristallisiert.

Umsilylierung von (Ia) mit Phenyldichlorsilan (XIII) bzw. Trichlorsilan (XIV)

2.07 g (10.0 mMol) (Ia) werden mit 1.76 g (10.0 mMol) Phenyldichlorsilan

TABELLE 2

SCHMELZPUNKTE, SUMMENFORMELN, MOL.-MASSEN UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN XIIa–XIIe

Verb.	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.-Masse		Analysen Gef. (ber.) (%)			
			Gef.	(ber.)	C	H	N	Cl
XIIa	131	C ₁₆ H ₁₄ GeN ₂ S ₂	365	(370.87)	50.73 (51.81)	3.63 (3.77)	7.43 (7.55)	
XIIb	129	C ₁₅ H ₁₁ ClGeN ₂ S ₂	384	(391.31)	45.75 (46.04)	2.94 (2.81)	7.25 (7.15)	9.3 (9.05)
XIIc	114	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ GeN ₂ S ₂	405	(411.75)	41.27 (40.83)	2.04 (1.94)	6.92 (6.80)	16.9 (17.21)
XIId	108	C ₂₁ H ₁₂ ClGeN ₃ S ₃	515	(510.43)	50.12 (49.41)	2.47 (2.35)	8.15 (8.23)	7.0 (6.94)
XIIe	191	C ₂₈ H ₁₆ GeN ₄ S ₄	600	(609.11)	55.03 (55.20)	2.99 (2.62)	8.97 (9.19)	

TABELLE 3

¹H-NMR-SPEKTREN UND IR-DATEN DER VERBINDUNGEN XIIa–XIIe

Verb.	δ (Aromat.-H)	δ (Ge-CH ₃)	δ ((Ge)-CH ₃)	ν (Ge-Cl)
XIIa	-(7.32-8.35)M [8]	-1.10 S [6]	1245	
XIIb	-(7.35-8.35)M [8]	-1.57 S [3]	1235	410
XIIc	-(7.28-8.27) M			420
XII d	-(7.24-8.25) M			440
XIIe	-(7.23-8.22) M			

bzw. mit 1.35 g (10.0 mMol) Trichlorsilan unter Rühren zusammengegeben. Nach Reaktionszeiten von 3 Monaten bzw. von 10 Tagen wurde kristalline Feststoffe isoliert, die als Dibenzothiazol-2-ylphenylchlorsilan (XV) bzw. Dibenzothiazol-2-yl-dichlorsilan (XVI) identifiziert werden konnten. Verbindung XV: Schmp. 128°C; Ausbeute: 0.9 g (44%). Gef.: C, 58.13; H, 3.23; Cl, 8.5; N, 7.02; Mol. Gew. 401. C₂₀H₁₃ClN₂S₂Si: ber.: C, 58.74; H, 3.17; N, 6.84, Cl, 8.67; %, Mol. Gew. 408.86.

Verbindung XVI: Schmp. 117°C, Lit. [2]: 118°C; Ausbeute 1.0 g (54%). Gef. C, 45.58; H, 2.03; Cl, 18.7; N, 7.40; Mol. Gew. 360. C₁₄H₈Cl₂N₂S₂Si ber.: C, 45.77; H, 2.19; Cl, 19.30; N, 7.62%; Mol. Gew. 367.25.

Dank

Fräulein R. Schedl danken wir für die Durchführung der Differentialthermoanalysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzl und H.J. Hoffmann, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C61.
- 2 P. Jutzl und H.J. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 594.
- 3 P. Jutzl und W. Sakriss, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2815.
- 4 H.J. Hoffmann, Dissertation, Universität Würzburg, 1974.
- 5 D.R. Weyenberg, A.E. Bey und P.J. Ellison, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 489.
- 6 A.D. Petrov, V.A. Ponomarenko und G.V. Odabaskyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 126 (1959) 1009; *Chem. Abstr.*, 53 (1959) 2174h.
- 7 D.L. Bailey, P.W. Shafer und G.H. Wegner, *US-Pat.* 2732282, 1956; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 12097i.
- 8 A.D. Petrov und V.M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1960) 519, *Chem. Abstr.*, 45 (1960) 22325h.
- 9 H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 150.