

EINIGE NEUE ZWEIKERNIGE HETEROCYKLEN

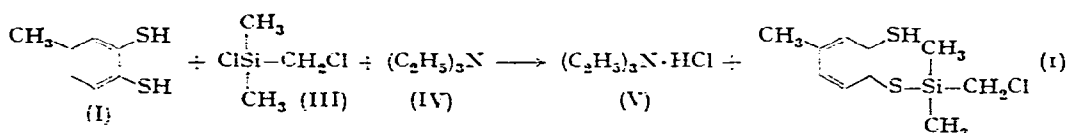
MARKUS WIEBER UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

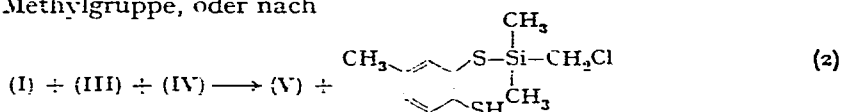
(Eingegangen den 28. Januar 1964)

Im Rahmen des Studiums von Heterocyklen, die neben Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel die zweibindigen Gruppen $(\text{CH}_3)_2\text{Si}<$, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}<$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}<$ im Ring enthalten^{1,2}, haben wir auch die Umsetzungen von Toluol-3,4-dithiol (I) bzw. Homobrenzcatechin (II) mit geeigneten metallorganischen Halogenverbindungen untersucht.

(I) reagiert in siedendem trockenem Benzol mit äquimolaren Mengen (Chlor-methyl)dimethylchloresilan (III) nach Zugabe der doppelten Molmenge Triäthylamin (IV) unter Bildung eines neuen zweikernigen Heterocyclus (VI) in guten Ausbeuten, dessen Struktur nicht sicher voraussagbar ist. Die Umsetzung verläuft, wie wir bei einer entsprechenden Umsetzung von Brenzcatechin durch die Isolierung des Zwischenproduktes nachgewiesen haben¹, wegen der verschiedenen Reaktivität des an Si und des an C gebundenen Chloratoms sicher in zwei Stufen. Die erste Stufe kann nach

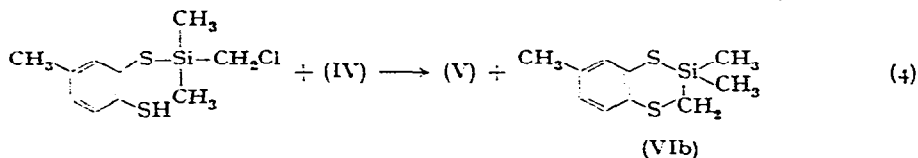
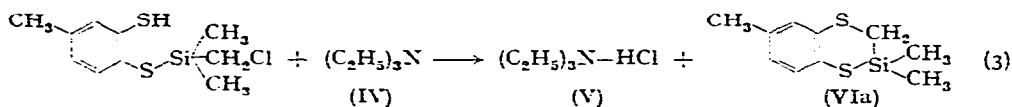


in *p*-Stellung zur Methylgruppe, oder nach



in *m*-Stellung zu zwei isomeren Zwischenprodukten führen.

Die Kondensation am zur CH_3 -Gruppe *p*-ständigen Schwefelatom erscheint wegen dessen im Vergleich mit dem *m*-ständigen Schwefel erwartungsgemäss erhöhten nucleophilen Charakters etwas wahrscheinlicher. Bei der zum Ringschluss führenden Kondensation kann dann entweder 2,2-Dimethyl-6-methylbenzo-2-sila-1,4-dithian (VIa) oder 2,2-Dimethyl-7-methylbenzo-2-sila-1,4-dithian (VIb) entstehen:



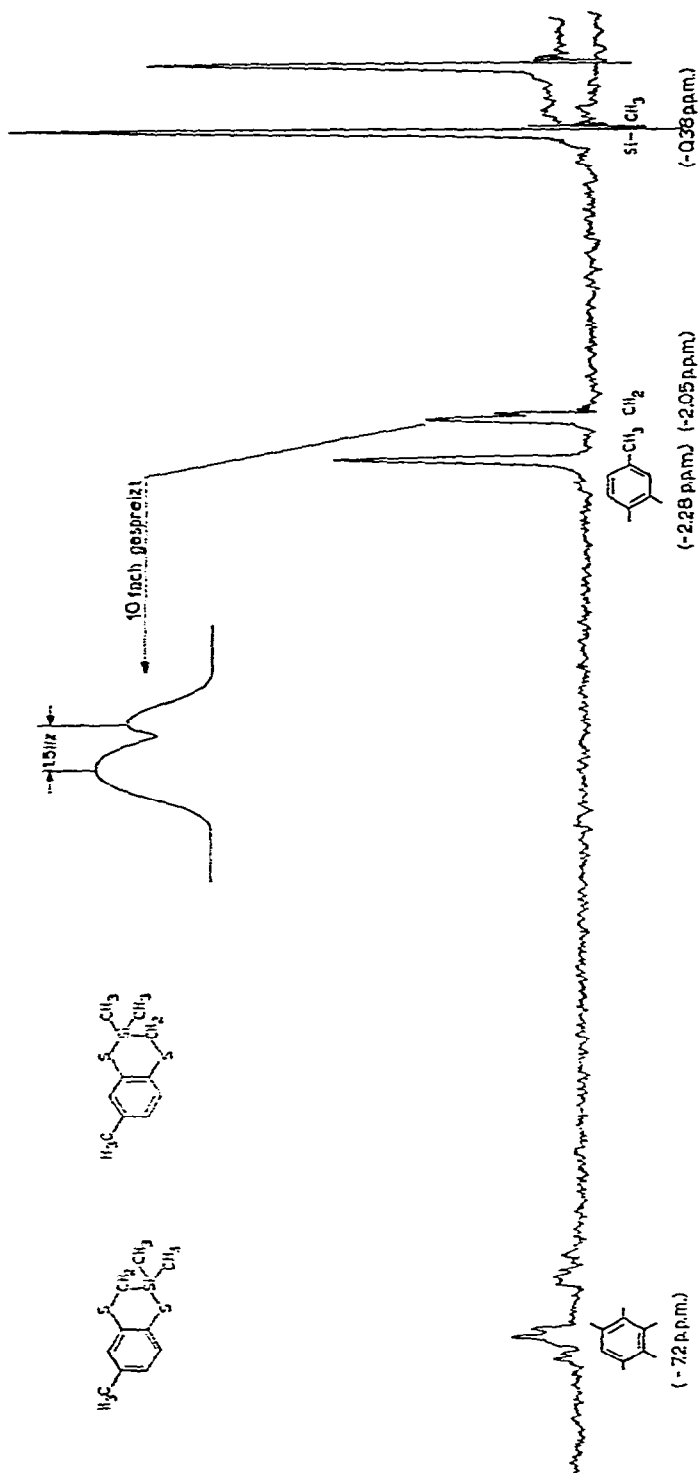
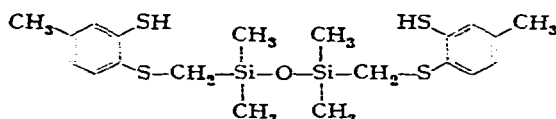


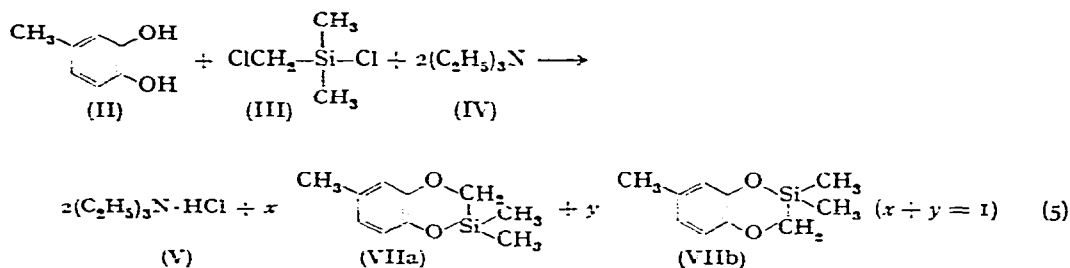
Fig. 1.

(VI) fällt als farblose Flüssigkeit (Sdp. 138–140°/2 mm) von intensivem Modergeruch an. Das NMR-Spektrum* (Abbildung 1) zeigt entsprechend den auf vier verschiedene Arten gebundenen Wasserstoffatomen vier Signale vom Flächenverhältnis $6(\text{CH}_3\text{-Si}) : 2(\text{CH}_2) : 3(\text{C-CH}_2) : 3(\text{aromatisch})$. Wichtig daran ist besonders, dass das bei -2.05 ppm erscheinende Signal der Methylenprotonen in 2, allerdings nur um 1.5 Hz (gemessen bei 10-facher Spreizung) auseinanderliegende peaks aufgespalten ist, deren Flächenverhältnis sich auf $\sim 2:1$ abschätzen lässt. Diesen Befund deuten wir mit dem Vorliegen eines Isomergemisches von (VIa) und (VIb), wobei der höhere peak bei niedrigerem Feld dem danach im Überschuss vorliegenden (VIa) zugeordnet wird (geringere Abschirmung der CH_2 -Protonen durch die geringere Elektronendichte an der Methylgruppe *m*-ständigen Schwefelatom). Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass die Reaktion nach Gl. (1) etwas leichter ablaufen sollte als die Reaktion nach Gl. (2). Eine Trennung der Isomeren (VIa) und (VIb), die sich, wenn überhaupt, in ihren physikalischen Eigenschaften nur kaum voneinander unterscheiden werden, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Von Wasser wird (VI) zum kohlenstofffunktionellen Disiloxan hydrolysiert.



Homobrenzcatechin (II) liefert unter analogen Bedingungen wie (I) mit (III) und (IV) in sehr guten Ausbeuten nach



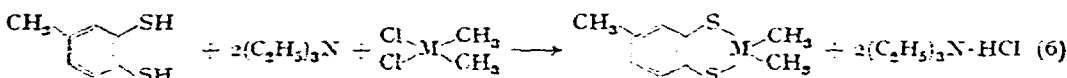
ein Gemisch von 2,2-Dimethyl-6-methylbenzo-2-sila-1,4-dioxan (VIIa) und 2,2-Dimethyl-7-methylbenzo-2-sila-1,4-dioxan (VIIb) als farblose Flüssigkeit (Sdp. 83–86°/3 mm) von charakteristischem silanolartigem Geruch. Das Vorliegen eines Gemisches zweier ungewöhnlich ähnlicher Isomere zeigt sich selbst im NMR-Spektrum erst bei 10-facher Spreizung, wobei von den vier Signalen (Flächenverhältnis 6:2:3:3) das zunächst scharfe Singulett der Methylenprotonen ganz schwach aufgespalten wird (0.5 Hz). Diese im Vergleich mit (VI) geringere Aufspaltung kann auf das Vorliegen starker $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -Bindungsanteile zwischen Sauerstoff und Silicium zurückgeführt werden.

* $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: 5% Lösung in CCl_4 , Varian A 60 (60 Mc), int. Stand. TMS.

Vergleicht man das NMR-Spektrum von (VIIa + b) mit dem der früher von uns dargestellten, am Aromaten nicht methylierten Verbindung 2,2-Dimethylbenzo-2-sila-1,4-dioxan (VIII), dann zeigt sich, dass die Methylsubstitution nur einen geringfügigen Einfluss ausübt. Zwischen (VII) und (VI) ist naturgemäss eine Verschiebung, vor allem der Methylenprotonen, zu beobachten. Dass aber auch bei (VI) die Protonen der an Si gebundenen Methylgruppen an der gleichen Stelle wie bei (VII) und (VIII) auftreten, spricht dafür, dass die Abnahme der Elektronegativität von Sauerstoff zu Schwefel von einer entsprechenden Abnahme eines $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -Bindungsanteiles zwischen O bzw. S und Si kompensiert wird:

	<i>H aromatisch</i>	CH_2	CH_3-C	CH_3-Si
τ in ppm (VI)	-7.1	-2.05	-2.28	-0.38
τ in ppm (VII)	-6.6	-3.77	-2.3	-0.38
τ in ppm (VIII)	-6.87	-3.77	—	-0.38

Wesentlich einfacher werden die Verhältnisse, wenn anstelle von (Chlormethyl)-dimethylchlorsilan Dimethyldichlorsilan bzw. seine Ge- und Sn-Analoga mit Toluol-3,4-dithiol umgesetzt werden. In diesem Fall sind erstens beide Halogenatome in ihrer Reaktionsfähigkeit gleich und zweitens keine Isomere zu erwarten. So erhält man auch



(M = Si, Ge, Sn)

in der Tat in Benzol nach der allgemeinen Gleichung (6) die Heterocyklen 2,2-Dimethyl-5-methylbenzo-2-sila-1,3-dithiolan (IX), 2,2-Dimethyl-5-methylbenzo-2-germa-1,3-dithiolan (X) und 2,2-Dimethyl-5-methylbenzo-2-stanna-1,3-dithiolan (XI) in guten Ausbeuten.

Von Wasser werden die Verbindungen unter Rückbildung des Dithiols hydrolysiert. In protoneninaktiven Lösungsmitteln sind sie gut löslich; sie liegen darin (bestimmt in Benzol) monomer vor. Beim zinnhaltigen Heterocyclus (XI) ist das insofern überraschend, als dabei auch Koordinationspolymere auftreten könnten^{3,4}.

Die NMR Spektren von (IX), (X) und (XI) zeigen jeweils das Multiplett der aromatischen Protonen neben den scharfen Singulets der CH_3-C -Protonen und der CH_3-M -Protonen (Flächenverhältnis 1:1:2). Bei (XI) treten zusätzlich noch die Zinnsatelliten entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn mit Kopplungskonstanten von $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 59$ Hz bzw. $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 63$ Hz auf. Die chemischen Verschiebungen betragen:

	<i>H aromatisch</i>	CH_3-C	CH_3-M
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{IX}) $	-7.0	-2.22	-0.73
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{Ge} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{X}) $	-7.0	-2.29	-1.05
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{Sn} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{XI}) $	-7.0	-2.22	-0.94

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1) Reaktion von Homobrenzcatechin mit (Chlormethyl)dimethylchlorsilan nach Gleichung (5)

12.4 g (0.1 Mol) Homobrenzcatechin und 28 ml Triäthylamin (0.2 Mol) werden in 150 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 12.1 ml (0.1 Mol) (Chlormethyl)dimethylchlorsilan. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei. Man kocht dann noch 4 Stunden am Rückfluss, saugt vom abgeschiedenen Triäthylammoniumhydrochlorid ab und destilliert das Benzol ab. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit wird am Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp 83–85°/2 mm, n_D^{25} 1.5199, Ausb. 16 g (82 % d. Th.). (Gef.: C, 60.9; H, 6.9; Mol-Gew. kryoskop. in Benzol, 187. $C_{10}H_{14}O_2Si$ ber.: C, 61.7; H, 7.23 %; Mol-Gew., 194.2.)

Das IR-Spektrum* zeigt folgende Peaks: 2900 st, 1580 m, 1500 sst, 1420 st, 1290 st, 1250 sst, 1230 st, 1190 st, 1140 st, 1110 st, 1020 st, 980 st, 925 sst, 890 sst, 810–880 sst, 765 st, 710 m.

2) Reaktion von Toluol-3,4-dithiol mit (Chlormethyl)dimethylchlorsilan nach dem Gleichungen (1), (2), (3) und (4)

1.043 g (7.3 mMol) Toluol-3,4-dithiol werden mit 1.87 ml (14.6 mMol) Triäthylamin in 50 ml Benzol gelöst und mit 0.905 g (7.3 mMol) (Chlormethyl)dimethylchlorsilan wie oben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Bei der Destillation erhält man bei 138–140°/2 mm etwa 1 g (66 % d. Th.) destillierbare Flüssigkeit (n_D^{25} 1.6136) und eine geringe Menge (ca. 20 %) polymeren Rückstand. (Gef.: C, 53.8; H, 5.88; S, 29.5; S titrierb., 15.4; Mol-Gew. kryoskop. in Benzol, 232. $C_{10}H_{14}S_2Si$ ber.: C, 53.2; H, 6.20; S, 28.5; S titrierb., 14.25 %; Mol-Gew., 226.3.) Das IR-Spektrum zeigt folgende Peaks: 2900 st, 1580 m, 1450 sst, 1380 st, 1250 sst, 1130 st, 1110 st, 1075 m, 1040 st, 880 st, 850–800 sst, 760 m.

3) Darstellung von 2,2-Dimethyl-5-methylbenzo-2-sila-1,3-dithiolan (6)

Zu einer Lösung von 0.93 g (5.9 mMol) Toluol-3,4-dithiol und 1.66 ml (11.8 mMol) Triäthylamin in 70 ml Benzol lässt man unter Eiskühlung und Rühren 0.76 g (5.9 mMol) Dimethyldichlorsilan, gelöst in 20 ml Benzol, zutropfen. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde unter Kühlung und dann weitere 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Triäthylammoniumhydrochlorid-Niederschlags und dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man am Ölpumpenvakuum, Sdp. 108°/2 mm, n_D^{25} 1.6142, Ausbeute ca. 1 g (~ 90 % d. Th.). (Gef.: C, 49.9; H, 5.43; S, 31.2; Mol-Gew. kryoskop. in Benzol, 205. $C_9H_{12}S_2Si$ ber.: C, 50.8; H, 5.7; S, 30.3 %; Mol-Gew. 212.4.)

Das IR-Spektrum zeigt folgende Peaks: 2900 m, 1450 st, 1380 sch, 1250 st, 1110 st, 1030 m, 860 sch, 840 sst, 800 sch, 780 sst, 690 st, 680 sst.

4) Darstellung von 2,2-Dimethyl-5-methylbenzo-2-germa-1,3-dithiolan (6)

Man verfährt, wie bei 3) beschrieben, indem man 1.292 g (9 mMol) Toluol-3,4-dithiol, 2.34 ml (18 mMol) Triäthylamin und 1.43 g (9 mMol) Dimethyldichlorgan zur Reaktion bringt. Bei der destillativen Aufarbeitung erhält man eine bei 120°/2 mm

* IR-Spektrum: Perkin-Elmer "infra-cord" Spektrophotometer, Mod. 137.

siedende farblose Flüssigkeit, n_D^{25} 1.6381, Ausbeute ca. 1.7 g (~ 70 % d. Th.). (Gef.: C, 41.7; H, 4.2; S, 25.3; Mol-Gew. kryoskop. in Benzol, 260. $C_9H_{12}GeS_2$ ber.: C, 42.1; H, 4.7; S, 24.9 %; Mol-Gew., 256.9.) Das IR-Spektrum zeigt folgende Peaks: 2900 m, 1440 st, 1400 sch, 1250 st, 1230 m, 1110 st, 1030 st, 800 st, 845 sst, 800 sst, 760 m, 695 m, 680 st.

5) *Darstellung von 2,2-Dimethyl-5-methylbenzo-2-stanna-1,3-dithiolan (6)*

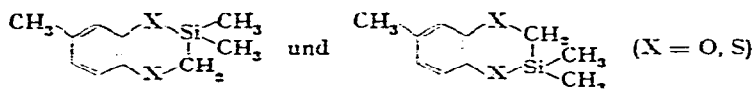
Nach 3) bringt man 1 g (7 mMol) Toluol-3,4-dithiol, 1.4 g (7 mMol) Dimethyldichlorstannan und 1.785 ml (14 mMol) Triäthylamin zur Reaktion. Man erhält dann eine bei 158–162°/2 mm siedende farblose viskose Flüssigkeit, die beim mehrtägigen Stehen zu farblosen Kristallen (Schmp. 95–98°) erstarrt. Ausbeute ca. 1.5 g (~ 70 % d. Th.). (Gef.: C, 34.92; H, 3.92; S, 22.0; Mol-Gew. kryoskop. in Benzol, 327. $C_9H_{12}S_2Sn$ ber.: C, 35.8; H, 3.98; S, 21.2 %; Mol-Gew., 301.1.) Das IR-Spektrum zeigt folgende Banden: 2900 m, 2600 sch, 1430 st, 1240 m, 1150 schw, 1100 st, 1030 st, 870 m, 855 m, 805 sst, 770 sst, 678 m.

DANK

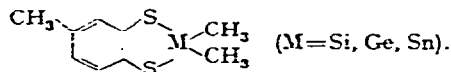
Fräulein Dr. I. RUDISCH und Herrn Dr. H. SCHMIDBAUR danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Fräulein G. SCHELLER für ihre tatkräftige experimentelle Hilfe und Fräulein G. WEISS für die Durchführung der C-H-Bestimmungen. Dem "Fonds der chemischen Industrie" und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

(Chlormethyl)dimethylchlorsilan reagiert mit Toluol-3,4-dithiol bzw. Homobrenzcatechin unter Bildung zweikerniger Heterocyklen, deren NMR-Spektrum zeigt, dass es sich um Gemische von jeweils zwei Isomeren handelt.

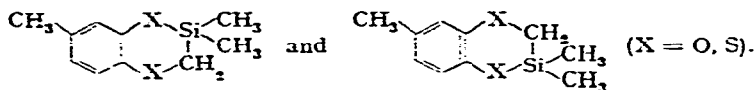


Aus $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2GeCl_2$ bzw. $(CH_3)_2SnCl_2$ und Toluol-3,4-dithiol entstehen die Heterocyklen

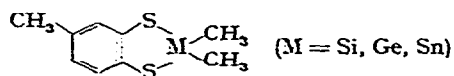


SUMMARY

The reaction of (chloromethyl)dimethylchlorosilane with toluene-3,4-dithiol or 4-homopyrocatechol [$3,4-(HO)_2C_6H_3CH_3$] yields condensed heterocycles. According to their NMR spectra they are mixtures of two isomers



From $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ or $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ and toluene-3,4-dithiol the heterocycles



are formed.

LITERATUR

- 1 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 22.
- 2 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 93; *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1019, 1561; *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 846, 847, 848, 849.
- 3 J. J. ZUCKERMANN, IUPAC-Tagung, London, 1963, Abstr. A 162.
- 4 C. R. POLLER, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 313.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 129-135