

*Journal of Organometallic Chemistry*, 104 (1976) 153–160  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ZUR REAKTIVITÄT DER Si—C-BINDUNG IN PYRIDYLSILANEN

PETER JUTZI\* und OTTO LOREY

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, D 87 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Juli 1975)

### Summary

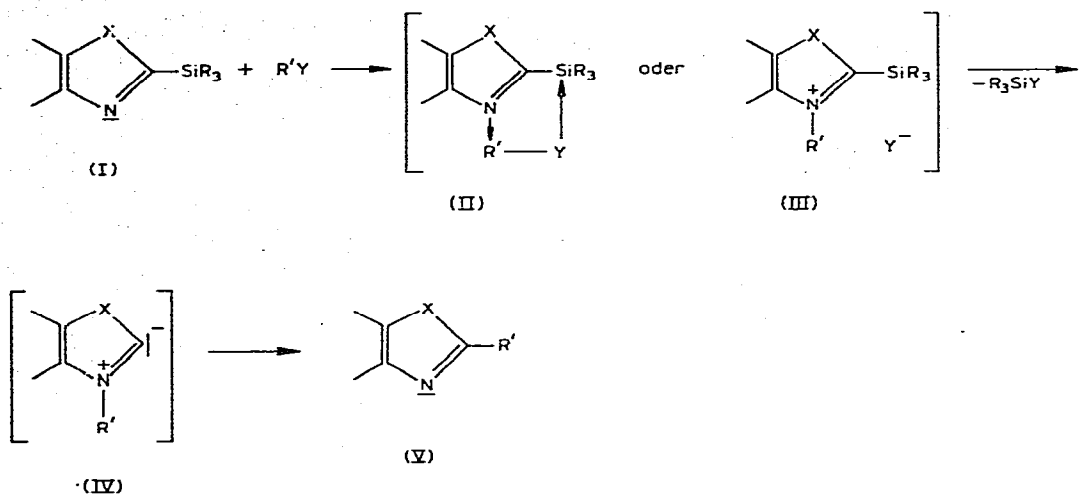
The Si—C(heterocyclic)-bonds in 2-trimethylsilylpyridine, in 2,6-bis-(trimethylsilyl)pyridine and in 2-bromo-6-trimethylsilylpyridine have differing reactivities. They are essentially less reactive than the Si—C-bonds in thiazolyl- and imidazolyl-silanes. This is shown by hydrolysis and transsilylation experiments and by reactions with trichlorogermane. The basicity of the imino-nitrogen and the polarity of the Si—C-bond in the particular pyridylsilane are important for these formal electrophilic substitutions.

### Zusammenfassung

Die Si—C(Heterocyclus)-Bindungen im 2-Trimethylsilylpyridin, im 2,6-Bis(trimethylsilyl)pyridin und im 2-Brom-6-trimethylsilylpyridin besitzen jeweils unterschiedliche Reaktivität. Sie sind weit weniger reaktiv als die Si—C-Bindungen in Thiazolyl- und Imidazolylsilanen. Dies wird durch Hydrolyse- und Umsilylierungsexperimente sowie durch Umsetzungen mit Trichlorgerman gezeigt. Für diese formalen elektrophilen Substitutionen sind die Basizität des Iminostoffs und die Polarität der Si—C-Bindung im jeweiligen Pyridylsilan von Bedeutung.

---

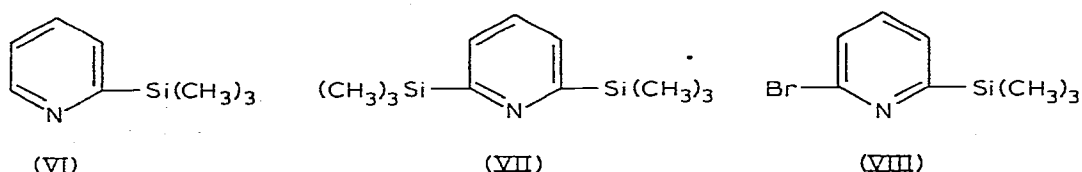
Si—C-Bindungen in Arylsilanen können im allgemeinen erst unter drastischen Bedingungen mit elektrophilen Agentien gespalten werden [1]. Eine Ausnahme machen lediglich die von Thames und von uns beschriebenen Thiazolyl- und Imidazolylsilane des Typs I, bei denen elektrophile Substitutionsreaktionen schon unter sehr milden Bedingungen und mit schwachen Elektrophilen ablaufen [2,3,4,5,6,7,8]. Während elektrophile Substitutionsreaktionen bei anderen silylierten Aromaten über einen  $\sigma$ -Komplex oder über einen Vierzentren-Übergangszustand ablaufen [1,2,9], wird bei den silylierten Heterocyclen I ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen:



(X = S, N—CH<sub>3</sub>; R'Y = HOH, HCl, HJ, RCOCl, R<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>, AsCl<sub>3</sub>, HGeCl<sub>3</sub>)

Durch einen elektrophilen Angriff des Substrats R'Y auf den Imino-Stickstoff in I entstehen instabile Zwischenstufen II oder III, aus welchen nach nukleophilem Angriff von Y bzw. Y<sup>-</sup> auf das Siliciumatom unter Abspaltung von R<sub>3</sub>SiY Zwitterionen IV entstehen, die sich durch Wanderung von R' zu den substituierten Heterocyclen V stabilisieren. Diese Vorgänge entsprechen letztlich einer elektrophilen Substitution am C(2) des Heterocyclus.

Im Rahmen unserer Arbeiten an heterocyclisch substituierten Silanen haben wir die Reaktivität der Si—C-Bindung auch in Systemen untersucht, in welchen das Heteroatom X durch eine Vinylgruppe ersetzt ist. Wir berichten hier über unsere Versuche zur elektrophilen Substitution am 2-Trimethylsilylpyridin (VI), am 2,6-Bis(trimethylsilyl)pyridin (VII) und am 2-Brom-6-trimethylsilylpyridin



(VIII). Die Verbindungen VI und VII wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [10,11], VIII erhielten wir durch Umsetzung von 2-Brom-6-lithiumpyridin [12] mit Trimethylchlorsilan.

## Ergebnisse

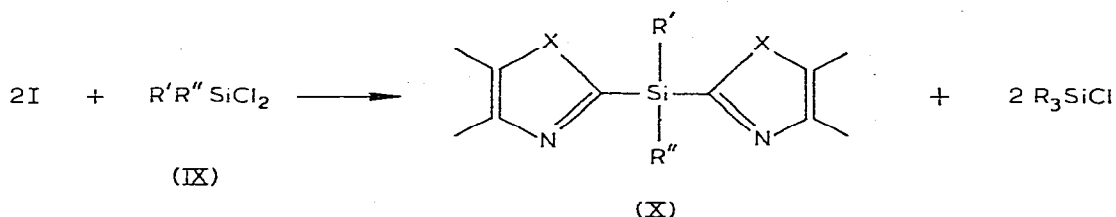
### Hydrolytische Si—C-Spaltung

Die grosse Reaktivität der Si—C-Bindung in Verbindungen des Typs I zeigt sich sehr deutlich an der äusserst leichten hydrolytischen Spaltung, die ohne Säuren- oder Basenkatalyse bei Raumtemperatur innerhalb sehr kurzer Zeit eintritt [5,6]. Die Solvolyse von VI ist bereits von Webster untersucht worden [9]. Niedrige Aktivierungsenergien und negative Aktivierungsentropien sprechen

für das Durchlaufen von cyclischen Übergangszuständen II. Wir haben die Hydrolyse von VI, VII und VIII unter jeweils gleichen Bedingungen durchgeführt: Die Verbindungen wurden in Aceton als Lösungsmittel bei Raumtemperatur mit stöchiometrischen Mengen Wasser versetzt, der Reaktionsverlauf wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Während bei VI nach 14 Tagen eine quantitative Hydrolyse eingetreten war, konnten wir bei VII in der gleichen Zeit nur einen 30%igen Umsatz feststellen. Verb. VIII zeigte im gleichen Zeitraum keine Anzeichen einer Hydrolyse.

### Versuche zur Umsilylierung

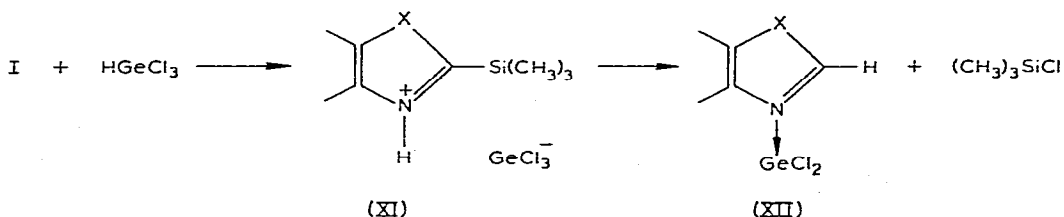
Durch neuartige Umsilylierungsreaktionen war es uns gelungen, zweifach heterocyclisch substituierte Silane X herzustellen: Umsetzung von I mit Dichlorsilanen IX führt bei Raumtemperatur unter Trimethylchlorsilanabspaltung zu Verbindungen des Typs X, die innerhalb weniger Tage aus dem Reaktionsgemisch auskristallisieren:



Versuche, auch mit den Pyridylsilanen VI, VII und VIII Umsilylierungsreaktionen durchzuführen, verliefen negativ. So war bei den Umsetzungen mit Dimethyldichlorsilan nach 33 Tagen noch keine Reaktion zu beobachten, auch durch anschließendes 10-stündiges Erhitzen am Rückfluss konnte keine Trimethylchlorsilan-Abspaltung erzwungen werden.

### Umsetzung mit Trichlorgerman

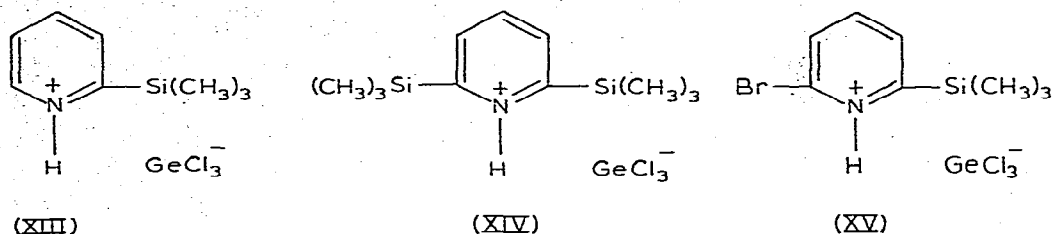
Mit Halogenwasserstoffen entstehen aus I die Imoniumsalze III, die thermisch sehr instabil sind und sich zu den Heterocyclen V zersetzen. Im speziellen Fall der Umsetzung mit Trichlorgerman entstehen aus I die Imoniumsalze XI, aus denen nach nucleophilem Angriff der Trichlorgermanat-Einheit unter Trimethylchlorsilanabspaltung und Prototropie die basenstabilisierten Dichlorgermylene XII gebildet werden [7].



Der Ersatz einer Trimethylsilylgruppe in I durch ein Proton entspricht formal einer elektrophilen Substitution am Heterocyclus.

Bei der Reaktion von VI, VII oder VIII mit Trichlorgerman entstehen nahezu quantitativ die Pyridinium-trichlorgermanate XIII, XIX und XV, die

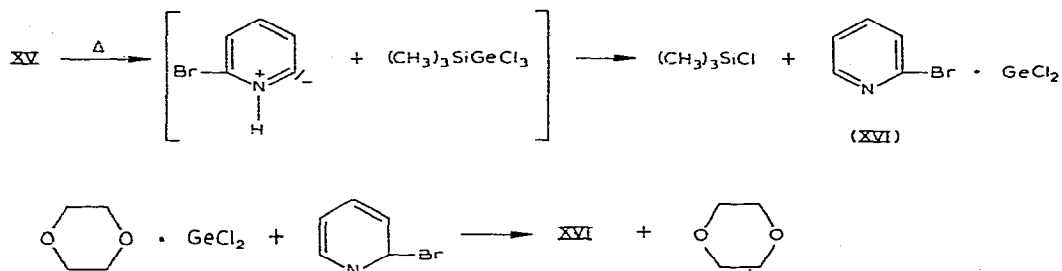
anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren charakterisiert wurden.



In den Massenspektren (vgl. Tab. 3) treten wie erwartet die jeweiligen Pyridinium- und die Trichlorgermanat-Ionen auf. Bevorzugte Fragmentierungsprozesse sind die schrittweise Abspaltung von Methylgruppen aus den Trimethylsilylliganden sowie die Abspaltung von Chloratomen aus den Trichlorgermanat-Einheiten. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich die Resonanzsignale der verschiedenen Protonensorten, in den IR-Spektren u.a. die N—H- und Ge—Cl-Valenzschwingungen sowie Schwingungen der Trimethylsilylliganden zuordnen.

Die Verbindungen XIII, XIV und XV sind in polaren, aprotischen organischen Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  gut, in Kohlenwasserstoffen dagegen nicht löslich. Sie erweisen sich als wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Während sich Salze des Typs XI bereits bei Lösungsversuchen oder bei leichter Temperaturerhöhung zu XII zersetzen, sind die Verbindungen XIII und XIV in Lösung wie in kristalliner Form recht stabil. Bei Temperaturerhöhung schmelzen sie zunächst ohne Zersetzung, zerfallen jedoch ab  $\sim 160^\circ\text{C}$  bzw. ab  $\sim 200^\circ\text{C}$  unkontrolliert, allerdings ohne Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Lediglich XV zeigt ein zu XI ähnliches thermisches Verhalten: Bei  $\sim 140^\circ\text{C}$  tritt eine exotherme (DTA-Analyse) Zersetzung ein, wobei Trimethylchlorsilan und das 2-Brompyridin-Dichlorgermylen-Addukt XVI entstehen. Verb. XVI konnten wir auf unabhängigem Wege auch durch Umsetzung des Dioxan-Dichlorgermylen-Komplexes mit 2-Brompyridin darstellen:



Nur im Falle des Pyridylsilans VIII verläuft also die Umsetzung mit Trichlorgerman insgesamt im Sinne einer elektrophilen Substitution zum 2-Brompyridin bzw. dessen Addukt mit Dichlorgermylen.

### Diskussion der Ergebnisse

Die mit VI, VII und VIII durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass hier im Vergleich zu Verbindungen des Typs I weniger reaktive Si—C-Bindungen vor-

liegen\*. Aus den Versuchen geht des weiteren hervor, dass für diese formalen elektrophilen Substitutionsreaktionen sowohl die Basizität des Imino-Stickstoffs als auch die Polarität der Si—C-Bindung von Bedeutung ist.

Der Einfluss der Basizität des jeweiligen Imino-Stickstoffs zeigt sich sehr schön bei den Hydrolyseversuchen. Hier kann der Reaktionsunterschied zwischen VI und VII einerseits und VIII andererseits nur mit der durch den  $-J$ -Effekt des Bromliganden in VIII verursachten geringeren Basizität in Einklang gebracht werden. Der erste Schritt bei der Hydrolyse — die Bindung eines Protons aus dem Wasser an den Imino-Stickstoff — wird so merklich erschwert. Wäre die Polarität und damit auch die Reaktivität der Si—C-Bindung ausschlaggebend, sollte VIII bevorzugt hydrolysieren.

Für das generelle Ausbleiben von Umsilylierungsreaktionen ist wohl entscheidend, dass durch das schwache Nucleophil, welches der Chlorligand eines komplexierten Chlorsilans im Übergangszustand II darstellt, die Si—C-Bindungen in VI, VII und VIII nicht gespalten werden können.

Durch Protonierung mit der starken Säure Trichlorgerman wird die unterschiedliche Basizität der Stickstoffatome in VI, VII und VIII als entscheidendes Kriterium ausgeschaltet, so dass hier die Reaktivität der jeweiligen Si—C-Bindung zum entscheidenden Faktor wird. Die Beobachtungen bei der Thermolyse von XIII, XIV und XV bestätigen, dass in XV und somit auch in VIII — bedingt durch den  $-J$ -Effekt des Bromliganden — die vergleichsweise reaktivsten Si—C-Bindungen vorliegen.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in  $N_2$ -Atmosphäre und mit vorgetrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.  $^1H$ -NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz); IR-Spektren: Perkin—Elmer 457; Massenspektren: SM 1-BH-Varian MAT; Halogenanalysen: nach Wurzschnitt-Aufschluss durch Titration nach Volhard; C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts; Differentialthermoanalysen: Modell 999 Du Pont.

### 2-Brom-6-trimethylsilylpyridin (VIII)

Zu einer Suspension von 47.38 g (200 mMol) 2,6-Dibrompyridin in 400 ml Diäthyläther werden bei  $-78^\circ C$  220 mMol einer *n*-Butyllithium/Hexan-Lösung langsam und unter Rühren zugetropft. Nach einer Stunde werden 28.11 ml (220 mMol) Trimethylchlorsilan zugegeben, anschliessend wird noch eine halbe Stunde bei  $-78^\circ C$  gerührt. Man lässt bis auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert das ausgefallene LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Aus dem Rückstand wird VIII durch Vak.-Destillation erhalten. Sdp.  $114^\circ C/18$  mm Hg; Ausb. 42.10 g [91%]. Gef.: C, 41.45; H, 5.36; N, 6.02,  $C_8H_{12}BrNSi$  Mol-Gew. massenspektr. 230.19; ber.: C, 41.74; H, 5.22; N, 6.08%.  $^1H$ -NMR (in  $CH_2Cl_2$ ):  $\delta$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>): 0.32 ppm S [9];  $\delta$ -aromat. H: 7.18-7.55 ppm M [3].

\* Vergleiche auch die unterschiedliche Reaktivität von Pyridyl-, Imidazolyl- und Thiazolylsilanen gegenüber Benzaldehyd [2,3,13].

TABELLE 1

ANSÄTZE, AUSBEUTEN UND ANALYSEN DER VERB. XIII, XIV UND XV

Verb.	Pyr. silan [g]	Ausbeute [g (%)]	Summenformel (Molmasse)	Analysen gef. (ber.) (%)			
				C	H	Cl	N
XIII	7.56 VI	12.09 (73)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> GeNSi (331.28)	29.00 (29.01)	3.85 (4.25)	31.7 (32.11)	4.51 (4.22)
XIV	11.17 VII	15.53 (77)	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>3</sub> GeNSi (403.40)	32.90 (32.75)	5.73 (5.49)	25.4 (26.36)	3.45 (3.47)
XV	11.51 VIII	14.97 (73)	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> BrCl <sub>3</sub> GeNSi (410.13)	23.03 (23.42)	3.05 (3.19)	25.4 (25.93)	3.36 (3.41)

*Hydrolyseversuche*

Die Reaktanten werden bei Raumtemperatur in 5 ml Aceton zusammengegeben und 14 Tage gerührt. Der Reaktionsverlauf wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

Pyridylsilan	H <sub>2</sub> O	Ergebnis
3.02 g (20mMol) VI	0.54 g (30mMol)	quant. Hydr.
4.46 g (20mMol) VII	1.08 g (60mMol)	~30% Hydr.
4.60 g (20mMol) VIII	0.54 g (30mMol)	keine Hydr.

*2-Trimethylsilylpyridinium-trichlorgermanat (XIII), 2-6-Bis(trimethylsilyl)pyridinium-trichlorgermanat (XIV) und 2-Brom-6-trimethylsilylpyridinium-trichlorgermanat (XV) (siehe Tab. 1, 2 und 3)*

Zu 50 mMol der Pyridinverbindungen VI, VII oder VIII in 170 ml Pentan werden 50 mMol Trichlorgerman in 50 ml Pentan unter Rühren und Eiskühlung

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR- UND IR-DATEN DER VERB. XIII, XIV UND XV<sup>a</sup>

	XIII	XIV	XV
<sup>1</sup> H-NMR (ppm)			
δ-N-H	10.58 (breit) [1]	12.55 (breit) [1]	13.15 (breit) [1]
δ-aromat.H	9.36-8.96 [4]	8.55-7.89 [3]	8.83-7.88 [3]
δ-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.68 [9]	0.68 [18]	0.71 [9]
IR (cm <sup>-1</sup> )			
ν-N-H	3280, 3190	3360	3215, 3180
δ-C-H(Si-CH <sub>3</sub> )	1258	1262	1262
ρ-C-H(SiCH <sub>3</sub> )	860	863	860
ν-Si-C(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	768	766	770
ν-Ge-Cl	338, 281	348, 291	332, 292

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; chem. Versch. von TMS zu niedr. Feldstärken; IR-Spektren in Nujol-Susp.

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER VERB. XIII, XIV UND XV<sup>a</sup>

	<i>m/e</i>	Ion	Intensität (%)
Verb. XIII			
	181, 179, 177	GeCl <sub>3</sub>	2, 3, 2
	151	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NSi	33
	150	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NSi	52
	136	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NSi	100
	120	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NSi	8
	111, 109, 107, 105	GeCl	6, 12, 7, 4
	106	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NSi	13
	73	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Si	10
	37, 35	Cl	3, 8
	28	Si	10
	15	CH <sub>3</sub>	11
Verb. XIV			
	224	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NSi <sub>2</sub>	16
	223	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NSi <sub>2</sub>	61
	222	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> NSi <sub>2</sub>	21
	209	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NSi <sub>2</sub>	50
	208	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> NSi <sub>2</sub>	98
	181, 179, 177	GeCl <sub>3</sub>	1, 2, 1
	151	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NSi	16
	150	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NSi	100
	136	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NSi	6
	135	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NSi	5
	120	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NSi	8
	109, 107	GeCl	14, 9
	73	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Si	64
	35	Cl	3
	28	Si	4
Verb. XV			
	231, 229	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> BrNSi	12, 12
	230, 228	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BrNSi	13, 13
	217, 215	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> BrNSi	7, 7
	216, 214	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> BrNSi	50, 50
	186, 184	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> BrNSi	3, 3
	181, 179, 177	GeCl <sub>3</sub>	9, 11, 8
	151	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NSi	9
	150	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NSi	62
	120	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NSi	7
	111	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NSi	9
	109, 107	GeCl	25, 20
	76	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N	5
	74, 73, 72	Ge	5, 40, 46
	73	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Si	40
	72	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Si	46
	37, 35	Cl	9, 3
	15	CH <sub>3</sub>	100

<sup>a</sup> Elektronenenergie 70eV, Elektronenemission 260 μA, Temp. 220°C.

langsam zugetropft. Der hierbei ausfallende Niederschlag an XIII, XIV oder XV wird noch eine Stunde gerührt, dann abfiltriert, mit Pentan gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert.

*2-Brompyridin-Dichlorgermylen XVI*

4.63 g (20 mMol) Dioxan-Dichlorgermylen und 3.16 g (20 mMol) 2-Brompyridin werden in 30 ml Benzol gerührt, wobei Verb. XVI sich nach 10 min aus der trüben Lösung in Form eines farblosen Niederschlages abscheidet, der abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wird. Subl. 110°C/760 Torr; Ausb. 4.2 g (70%) [Gef.: C, 19.84; H, 1.59; N, 4.30; Halogen, 50.81; C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>BrCl<sub>2</sub>GeN: 301.50; ber.: C, 19.10; H, 1.34; N, 4.64; Halogen, 50.02%.] <sup>1</sup>H-NMR (in DMSO): δ-aromat. H: 7.31-7.11 ppm M und 6.78-6.08 ppm M; IR (in Nujol): ν(Ge-Cl) 322 cm<sup>-1</sup>, 335 cm<sup>-1</sup> (sh).

*Thermolyse von XIII, XIV und XV*

In einer Mikrodestille werden jeweils 10 mMol der Verb. XIII (3.31 g), XIV (4.03 g) und XV (4.10 g) unter Atmosphärendruck langsam erwärmt. Verb. XIII schmilzt bei ~150°C, Verb. XIV bei ~125°C. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung der Substanzen ein, eine Trimethylchlorsilanabspaltung wird nicht beobachtet. Verb. XV geht bei ~140°C in eine klare Schmelze über. Nahezu gleichzeitig beginnt eine Zersetzung, wobei 0.86 g (80% Th.) Trimethylchlorsilan abdestillieren und 0.2 g (7% Th.) XVI in die Destillationsbrücke sublimieren. Verb. XVI wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren und Fräulein R. Schedl für die Ausführung der DT-Analysen.

**Literatur**

- 1 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, London 1960.
- 2 F.H. Pinkerton und S.F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.*, 8 (1971) 257.
- 3 F.H. Pinkerton und S.F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.*, 9 (1972) 67.
- 4 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C 61.
- 5 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 594.
- 6 P. Jutzi und W. Sakriss, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2815.
- 7 P. Jutzi, H.J. Hoffmann und K.H. Wyes, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 341.
- 8 P. Jutzi, H.J. Hoffmann, K. Beier und K.H. Wyes, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 209.
- 9 C. Eaborn, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 379.
- 10 D.G. Anderson, M.A.M. Bradney und D.E. Webster, *J. Chem. Soc. [London] B*, (1968) 450.
- 11 E. Heilbronner, V. Hornung, F.H. Pinkerton und S.F. Thames, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 31.
- 12 J.E. Parks, B.E. Wagner und R.H. Holm, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 53.
- 13 F.H. Pinkerton und S.F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.*, 6 (1969) 433.