

Preliminary communication

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXXI*. SILA-PARACYCLOPHANE

LEONHARD BIRKOFER* und OSKAR STUHL

*Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1,
D-4000 Düsseldorf (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Juni 1979)

Summary

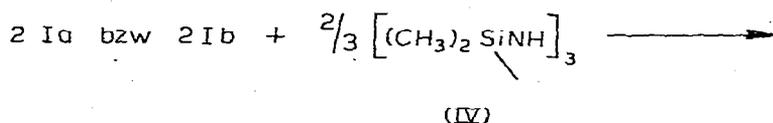
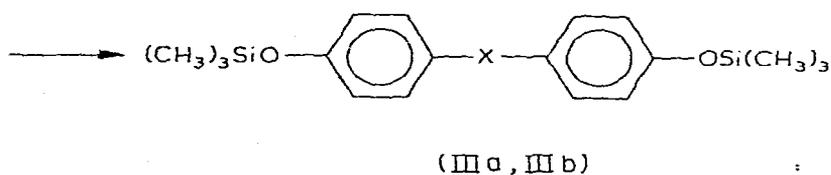
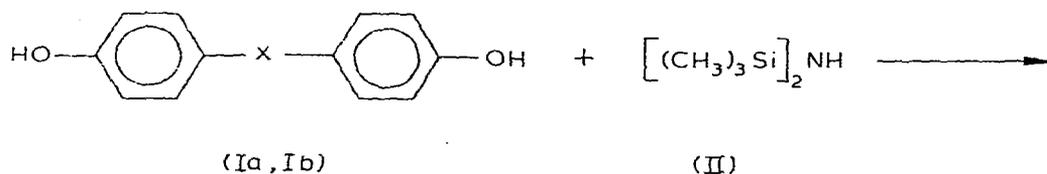
The reaction of 4,4'-dihydroxy diphenylsulfide (Ia) and 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone (Ib) with hexamethyldisilazane leads to 4,4'-bis(trimethylsiloxy) diphenylsulfide and 4,4'-bis(trimethylsiloxy) diphenylsulfone. Ia and Ib treated with hexamethylcyclotrisilazane form sila-paracyclophanes.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über Sila-Heterocyclen versuchten wir Sila-paracyclophane zu synthetisieren. Da sich 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfid (Ia) und 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon (Ib) mit Hexamethyldisilazan (II) erwartungsgemäss zu 4,4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenylsulfid (IIIa) und -diphenylsulfon (IIIb) in guten Ausbeuten silylieren lassen, war nun die Frage zu klären, ob bei der Einwirkung von Hexamethylcyclotrisilazan (IV) auf Ia und Ib lineare Polymerisationsprodukte entstehen oder eine cyclisierende Silylierung erfolgt, wie wir dies bei der Synthese von 3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin aus IV und 1,2-Bis(hydroxymethyl)-benzol zeigen konnten [2]. Es gelang in der Tat durch Umsetzung von Ia bzw. Ib mit IV eine cyclisierende Silylierung zu erzielen, wobei 2,2,18,18-Tetramethyl-1,3,17,19-tetroxa-10,26-dithia-2,18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan (Va) [3] und 2,2,18,18-Tetramethyl-1,3,17,19-tetroxa-10,26-dithia-2,18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan-bis-dioxid-[10,10;26,26] (Vb) in guten Ausbeuten erhalten wurden.

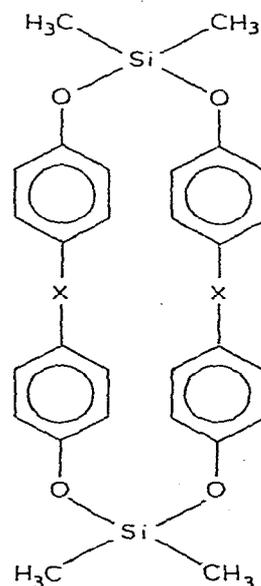
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Feuchtigkeitsausschluss und Argonatmosphäre durchgeführt werden. Massenspektren: Spektrometer CH 5 der Firma Varian-MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma

*LXX. Mitteilung siehe Ref. 1.



(a: X = S; b: X = SO₂)



(Va, Vb)

Hewlett & Packard, Modell 5000. ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer WP-80-CW der Firma Bruker, Karlsruhe. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 521. Die Schmelzpunkte wurden mit dem automatischen Schmelzpunktapparat der Firma Mettler, Instrumente AG, CH 8606 Greifensee-Zürich, Schweiz, bestimmt.

4,4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenylsulfid (IIIa). Eine Lösung von 21.83 g (0.1 mol) 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfid (Ia)* und 48 g (0.3 mol) Hexamethyldisilazan (II) in 80 ml absol. Benzol erhitze man bei stetem Rühren 8 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand unter Verwendung einer heizbaren, 20 cm langen Kolonne im Vakuum fraktioniert. Als Hauptfraktion isolierten wir 29.23 g (81%) IIIa mit

*Geschenk der Firma Crown Zellerbach, Camas, Wa. 98607, USA.

dem Sdp. 120°C/0.01 Torr, n_D^{20} 1.5458 als farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3050 + 3020 (Doppelbande), 2950, 1390 (C-H); 1240, 835, 742 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int}): $\tau = 9.75$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.25 (d, $\text{H}_{\text{ar-O-Si}}$, J 9 Hz), 2.77 (d, $\text{H}_{\text{ar-S}}$, J 9 Hz); Massenspektrum: (70 eV) m/e 362 (48%, M^{++}). Gef.: C, 59.51; H, 7.27; S, 8.93; Si, 15.57. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SSi}_2$ ber.: C, 59.62; H, 7.23; S, 8.84; Si, 15.49%.

4,4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenylsulfon (IIIb). Im Verlauf von 8 h wurde eine Lösung von 20 g (80 mmol) 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon (Ib) und 48 g (0.3 mol) II in 100 ml absol. Benzol unter dauerndem Rühren bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus wenig Tetrachlorkohlenstoff um, wobei 28.88 g (92%) IIIb in Form farbloser Kristalle von Schmp. 90°C erhalten wurden. IR (KBr): 3055, 2950, 1400 (C-H); 1240, 830, 750 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1310, 1160 + 1140 (Doppelbande) (SO_2); 1065 cm^{-1} (Si-O-C), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int}): $\tau = 9.75$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.12 (d, $\text{H}_{\text{ar-O-Si}}$, J 9 Hz), 2.14 (d, $\text{H}_{\text{ar-SO}_2}$, J 9 Hz); Massenspektrum: (70 eV) m/e 394 (94%, M^{++}). Gef.: C, 54.74; H, 6.60; S, 8.20; Si, 14.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{SSi}_2$ ber.: C, 54.78; H, 6.64; S, 8.13; Si, 14.23%.

2,2,18,18-Tetramethyl-1,3,17,19-tetroxa-10,26-dithia-2,18-disila-[3.1.3.1]-paracyclophan (Va). Man erwärmte eine Lösung von 21.83 g (0.1 mol) Ia und 7.31 g (33 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan (IV) [4] in 100 ml absol. Benzol unter Rühren 8 h auf ca. 85°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig absol. Chloroform gelöst, mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluss filtriert und das Filtrat erneut unter vermindertem Druck eingengt. Es konnten 25.75 g (94%) Va in Form von weisslich-gelben, spröden Kristallen mit dem Schmp. 115°C isoliert werden. IR (KBr): 3050, 3020, 2950, 1390 (C-H); 1230, 820, 790 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int}): $\tau = 9.60$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.18 (d, $\text{H}_{\text{ar-O-Si}}$, J 9 Hz), 2.80 (d, $\text{H}_{\text{ar-S}}$, J 9 Hz); Massenspektrum: (70 eV) m/e 548 (100%, M^{++}). Gef.: C, 61.21; H, 5.17; S, 11.60; Si, 10.21. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 61.28; H, 5.14; S, 11.68; Si, 10.24%.

2,2,18,18-Tetramethyl-1,3,17,19-tetroxa-10,26-dithia-2,18-disila-[3.1.3.1]-paracyclophan-bis-dioxid [10,10;26,26] (Vb). Im Verlauf von 8 h erhitzte man eine Lösung von 20 g (80 mmol) Ib und 5.85 g (27 mmol) IV in 85 ml absol. Benzol unter kräftigem Rühren auf ca. 85°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung wie bei Va behandelt. Es wurden 23.31 g (95%) Vb in schillernden Kristallen vom Schmp. 143°C erhalten. IR (KBr): 3050, 2950, 1400 (C-H); 1310, 1140 (SO_2); 1265, 830, 795 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 1060 cm^{-1} (Si-O-C); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int}): $\tau = 9.60$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.99 (d, $\text{H}_{\text{ar-O-Si}}$, J 9 Hz), 2.18 (d, $\text{H}_{\text{ar-SO}_2}$, J 9 Hz); Massenspektrum: (70 eV) m/e 612 (100%, M^{++}). Gef.: C, 54.78; H, 4.51; S, 10.30; Si, 9.07. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 54.88; H, 4.61; S, 10.46; Si, 9.17%.

Literatur

- 1 L. Birkofer und K. Richtzenhain, Chem. Ber., im Druck.
- 2 L. Birkofer und O. Stuhl, J. Organometal. Chem., 164 (1979) C1.
- 3 Nomenklatur nach F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron Lett., (1969) 5329; Tetrahedron, 26 (1970) 5847.
- 4 St. D. Brewer und Ch. F. Haber, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 3888.