

## Über einige siliciumhaltige Heterocyclen

Von

M. Wieber und G. Schwarzmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. September 1968)

Chlormethyldimethylchlorsilan ist unter schonenden Reaktionsbedingungen zum 1,3-Bischlormethyltetramethyldisilthian thiolisierbar. Dieses Disilthian sowie ein entsprechendes -disilazan und -germasiloxan reagieren mit  $\text{Na}_2\text{S}$  unter Substitution der C—Cl-Bindung zu siliciumhaltigen Heterocyclen. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  findet neben dieser Substitution auch eine Reaktion an der Si—X—Si-Bindung statt.

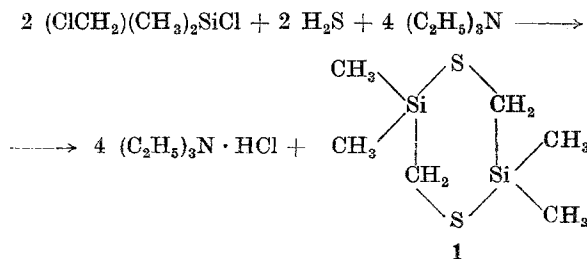
### *On Silicon Containing Heterocycles*

Chloromethyldimethylchlorosilane reacts with  $\text{H}_2\text{S}$  under mild conditions to give 1,3-bis(chloromethyl)tetramethyldisilthiane. The chlorine-carbon bonds of the latter compound as well as of the corresponding disilazane and germasilazane undergo further reaction with  $\text{Na}_2\text{S}$  forming silicon-containing heterocycles. In other reactions,  $\text{H}_2\text{S}$  was found to react also with the Si—X—Si bonds.

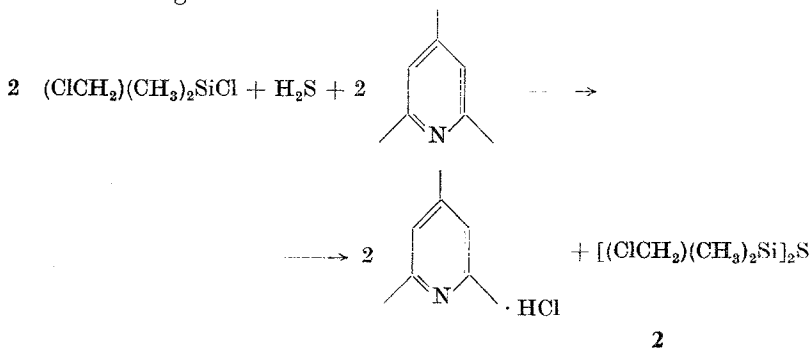
1,3-Bischlormethyltetramethyldisiloxan und das entsprechende Disilazan sind schon lange bekannt<sup>1, 2</sup> und werden durch Hydrolyse bzw. Ammonolyse von Chlormethyldimethylchlorsilan hergestellt. Bisherige Versuche, ein entsprechendes Disilthian, nämlich 1,3-Bischlormethyltetramethyldisilthian, auf ähnliche Weise durch Thiolyse von Chlormethyldimethylchlorsilan darzustellen, schlugen fehl: wegen der im Vergleich mit den Si—O—Si-, Si—NH—Si- und Si—Cl-Bindungen geringen Stabilität der Si—S—Si-Bindung reagiert  $\text{H}_2\text{S}$  ohne Basenzusatz nicht mit einer Si—Cl-Funktion. Bei Zusatz von Triäthylamin findet bei Zimmertemperatur nach der Gleichung

<sup>1</sup> R. H. Kriebel und I. R. Elliot, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2291 (1946).

<sup>2</sup> M. Schmidt und M. Wieber, Inorg. Chem. **1**, 909 (1962).



auch eine Substitution der am Kohlenstoff gebundenen Chloratome unter Bildung von 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-disila-1,4-dithian (1) statt<sup>2</sup>. Diese Verbindung (1) ist auch, wie wir zeigen konnten<sup>2</sup>, gut aus 1,3-Bischlormethyltetramethyldisilazan und Schwefelwasserstoff synthetisierbar, wobei zunächst wohl eine Si—SH-Bindung entsteht, in zweiter Stufe aber dann auch durch den bei der Reaktion freigesetzten Ammoniak eine Substitution des Kohlenstoffchloratoms durch Schwefel erfolgt. Kondensiert man bei  $-78^\circ \text{C}$  äquivalente Mengen Chlormethyltrimethylchlorosilan und Schwefelwasserstoff (mit Collidin als Chlorwasserstoffacceptor) zusammen und läßt unter Rühren langsam auftauen, so erhält man nach der Gleichung



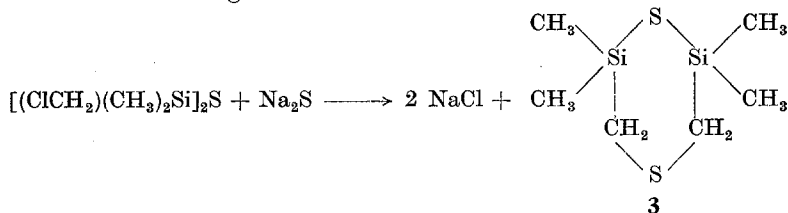
das gesuchte einfachste organofunktionelle Disilthian, 1,3-Bischlormethyltetramethyldisilthian (2), in ca. 70% Ausbeute. Diese Substanz stellt eine farblose, ölige, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Sdp.<sub>0,1</sub> 71—74° C) dar.

Durch Umsetzung von 2 mit einem Mol Schwefelwasserstoff (und Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor) wurde nun versucht, die beiden an den Kohlenstoffatomen gebundenen Chloratome zu substituieren, um dadurch das zu 1 isomere 2,2,6,6-Tetramethyl-2,6-disila-1,4-dithian zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß auch hier Verbindung 1 entsteht; dies deutet darauf hin, daß Schwefelwasserstoff primär die Si—S—Si-Bindung unter Bildung von zwei Si—SH-Bindungen angreift, und daß dann das stark polarisierte Schwefelatom in diesem Siliciumthiol bzw.

-thiolat das Chloratom am Kohlenstoff nucleophil substituiert. Im Einklang mit diesem Reaktionsablauf steht auch die Bildung von **1** aus 1,3-Bischlormethyltetramethyldisilazan und Schwefelwasserstoff<sup>1</sup>.

Wie wir schon bei entsprechenden Germaniumverbindungen feststellen konnten<sup>3</sup> wird eine *Me*-X-*Me*-Bindung durch trockenes Natriumsulfid in Benzol nicht angegriffen.

Nach der Gleichung

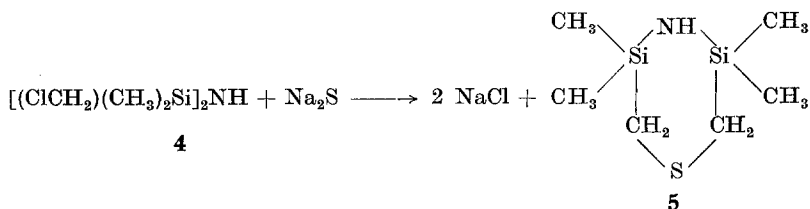


erhält man 2,2,6,6-Tetramethyl-2,6-disila-1,4-dithian (**3**) in ca. 50% Ausbeute, wenn man trockenes Natriumsulfid und äquivalente Mengen **2** zusammen in Dimethylglykol 8 Tage lang bei 80°C rührt. Das destillierbare, farblose Öl (Sdp.<sub>0,1</sub> 62–64°C) unterscheidet sich von der isomeren Verbindung **1** (Schmp. 82°C) vor allem durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum\*

Verb.	δ <sub>CH<sub>2</sub></sub> (ppm)	δ <sub>CH<sub>3</sub></sub> (ppm)
<b>1</b>	1,83	0,41
<b>3</b>	2,04	0,18

und durch Reaktionen. So reagiert **3** im Unterschied zu **1** mit Methyljodid zu einem Methylsulfoniumsalz (Schmp. 137–139°C). Dies beweist u. a. das Vorliegen einer C—S—C-Bindung, da bekannt ist, daß weder C—S—Si- noch Si—S—Si- zur Sulfoniumsalzbildung befähigt sind.

Nach derselben Methode, d. h. Umsetzung von trockenem Natriumsulfid mit äquivalenten Mengen 1,3-Bischlormethyltetramethyldisilazan (**4**), gelang es, nach



das lange gesuchte<sup>2</sup> 3,3,5,5-Tetramethyl-3,5-disila-4-aza-1-thian (**5**) in etwa 40% Ausbeute darzustellen (Sdp.<sub>0,1</sub> 60°C). Auch **5** bildet beim

\* Aufgenommen in 5proz. CCl<sub>4</sub>-Lösung gegen *TMS* (int.); Varian A 60 (60 Mc).

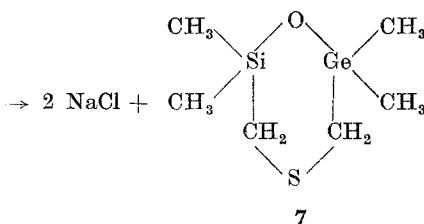
<sup>3</sup> M. Wieber und G. Schwarzmann, Mh. Chem. **99**, 255 (1968).

Stehen mit überschüssigem Methyljodid ein Sulfoniumsalz (Schmp. 139—141° C).

Durch Umsetzung des einfachsten organofunktionellen Germa-siloxans, 1,3-Bischlormethyltetramethylgermasiloxan<sup>4</sup>, mit Natriumsulfid erhält man nach



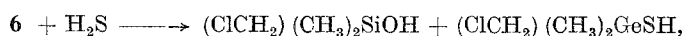
6



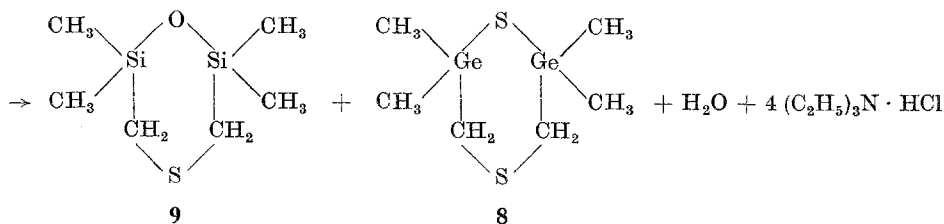
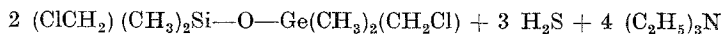
7

unter Erhalt der an sich ziemlich labilen Si—O—Ge-Bindung und ausschließlicher Substitution der Chloratome 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-4-thia-2-sila-6-germacyclohexan (7).

Verwendet man bei dieser Umsetzung anstelle von Na<sub>2</sub>S Schwefelwasserstoff und Triäthylamin als Hilfsbase, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf. Durch SH<sup>-</sup> wird dabei primär die Si—O—Ge-Bindung gespalten, wobei sich wahrscheinlich intermediär Silanol und Germathiol bilden:



welche unter Wasser- bzw. Schwefelwasserstoffabspaltung zu Siloxan bzw. Germathian reagieren. Diese so entstandenen Verbindungen reagieren dann, wie bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>3, 5</sup> zum 2,2,6,6-Tetramethyl-2,6-disila-1-oxa-4-thian (9) bzw. 2,2,6,6-Tetramethyl-2,6-digerma-1,4-dithian (8) weiter. Man erhält dann diese beiden Heterocyelen als Gemisch im Verhältnis 1 : 1 nach folgender Summgleichung:



9

8

<sup>4</sup> M. Wieber und C. D. Frohning, *Angew. Chem.* **78**, 1022 (1966).

<sup>5</sup> M. Schmidt und M. Wieber, *Chem. Ber.* **94**, 1426 (1961).

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *Max Schmidt*, danken wir ebenso für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

### Experimenteller Teil

#### 1. 1,3-Bischlormethyltetramethyldisilthian (2)

Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden 28,6 g (0,2 Mol)  $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  und 24,2 g (0,2 Mol) 2,4,6-Trimethylpyridin in 300 ml *Et*<sub>2</sub>O gelöst und auf  $-78^\circ$  gekühlt. In diese Lösung kondensiert man eine vorher gewogene Menge von 3,4 g H<sub>2</sub>S. Nach etwa 60 Min. läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemp. erwärmen und rührt dann etwa 2 Stdn. nach. Der Niederschlag (Collidin · HCl) wird in einer Umkehrfritte abgetrennt, der Äther des Filtrats abgezogen und der ölige Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0,1</sub> 71—73°, Ausb. 17 g (70% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{SSi}_2$ . Ber. C 29,1, H 6,52, Cl 28,7, S 13,0.  
Gef. C 29,7, H 7,01, Cl 28,5, S 13,0.

Molgew. (Kryosk., Benzol) Ber. 245, Gef. 247.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{CH}_2}$  2,88 ppm,  $\delta_{\text{CH}_3}$  0,48 ppm (Singulets).

#### 2. Umsetzung von 2, 4 und 6 mit Na<sub>2</sub>S

0,1 Mol Silthian 2 bzw. Silazan 4 bzw. Germasiloxan 6 werden in 100 ml trock. Dimethylglykol zusammen mit 0,1 Mol trock. Na<sub>2</sub>S (dargestellt aus Na und S in flüss. NH<sub>3</sub>) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre etwa 8 Tage gerührt. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen NaCl in einer Umkehrfritte wird das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und der verbleibende ölige Rückstand destilliert.

3: Sdp.<sub>0,1</sub> 62—64°, Ausb. 50%.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Si}_2$  (208,5). Ber. C 34,6, H 7,70, S 30,7.  
Gef. C 34,6, H 8,05, S 30,2.

Molgew. (Kryosk., Benzol) Gef. 204.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{CH}_3}$  0,18 ppm,  $\delta_{\text{CH}_2}$  2,04 ppm (Singulets).

5: Sdp.<sub>0,1</sub> 60—61°, Ausb. 70%.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NSSi}_2$  (191,5). Ber. C 37,6, H 8,95, S 16,8.  
Gef. C 37,3, H 9,51, S 16,7.

Molgew. (Kryosk., Benzol) Gef. 187.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{CH}_3}$  0,15 ppm,  $\delta_{\text{CH}_2}$  1,48 ppm (Singulets).

7: Sdp.<sub>0,1</sub> 49—50°, Ausb. 54%.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSGeSi}$  (237,0). Ber. C 30,4, H 6,82, S 13,6.  
Gef. C 29,6, H 6,48, S 13,3.

Molgew. (Kryosk., Benzol) Gef. 241.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum  $\delta_{\text{CH}_3\text{-Si}}$  0,12 ppm,  $\delta_{\text{CH}_2\text{-Si}}$  1,45 ppm,  $\delta_{\text{CH}_3\text{-Ge}}$  0,40 ppm,  $\delta_{\text{CH}_2\text{-Ge}}$  1,67 ppm (Singulets).

3. *Umsetzung von 3, 5 und 7 mit Methyljodid*

Ca. 0,5 g der Heterocyclen (**3**, **5** bzw. **7**) werden in ca. 20 ml *Et*<sub>2</sub>O gelöst und mit 5 g CH<sub>3</sub>J versetzt. Nach 10täg. Stehen wird der Niederschlag abfiltriert und getrocknet.

**3** + CH<sub>3</sub>J: Schmp. 137—139°.

C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>J. Ber. C 24,0, H 5,47, S 18,3, J 36,2.

Gef. C 23,5, H 5,80, S 18,0, J 35,9.

**5** + CH<sub>3</sub>J: Schmp. 139—141°.

C<sub>7</sub>H<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>NSJ. Ber. C 25,2, H 6,05, N 4,2, S 9,6, J 38,1.

Gef. C 25,0, H 5,88, N 3,8, S 9,5, J 37,7.

**7** + CH<sub>3</sub>J: Schmp. 141—143°.

C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>OSJGeSi. Ber. C 22,2, H 5,05, S 8,5, J 33,5.

Gef. C 21,9, H 4,85, S 8,0, J 33,7.

4. *Umsetzung von 6 mit H<sub>2</sub>S/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N*

Zu einer gekühlten Lösung von 2,7 g **6** und 2,2 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N in 50 ml Benzol kondensiert man ca. 1 g H<sub>2</sub>S und läßt langsam auftauen. Nach 10stdg. Rühren bei Zimmertemp. wird vom Niederschlag abfiltriert und die Benzollösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eine Probe der Lösung wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch vermessen:

Es zeigen sich 4 Signale (Singulets) im Flächenverhältnis 1 : 1 : 3 : 3, die durch ihre Shiftwerte zugeordnet werden.

δ<sub>CH<sub>3</sub>-Si-O</sub> 0,19 ppm                      δ<sub>S-CH<sub>2</sub>-Si</sub> 1,47 ppm

δ<sub>CH<sub>3</sub>-Ge-S</sub> 0,58 ppm                      δ<sub>S-CH<sub>2</sub>-Ge</sub> 2,04 ppm

Bei der fraktionierten Destillation erhält man zwei Hauptfraktionen:

**9**: Sdp.<sub>10</sub> 70°.

**8**: Sdp.<sub>0,1</sub> 71°, Schmp. 76°.