

Über En-dioläther des Siliciums

Von

E. Hengge und B. Weinhardt

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Graz, Österreich

(Eingegangen am 19. Juli 1974)

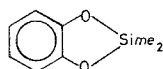
Some En-diol Ethers of Silicon

The reaction of endiolates with dimethyldichlorosilane yields a new heterocyclic system in which a carbon double bond is next to a Si—O linkage. Neither in the cyclic nor in similar open chains an interaction between the two π -systems has been found by Raman spectroscopy.

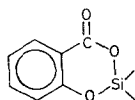
Untersuchungen über die Wechselwirkung von Kohlenstoff- π -Systemen und Silicium wurden schon öfters vorgenommen. Weniger häufig wurde die Frage untersucht, inwieweit Si—O-Bindungen mit C=C-Bindungen in Wechselwirkung treten. Dabei wären sowohl offenkettige wie auch cyclische Anordnungen denkbar.

Untersuchungen an offenkettigen Verbindungen liegen von *Bur-lachenkow*¹, *Rochow*² und *Brook*³ vor. Diese offenkettigen Systeme zeigen keine nennenswerten Konjugationseffekte zwischen den beiden Bindungssystemen, wie aus ¹H-NMR-Messungen gefolgert werden konnte.

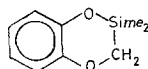
Bei cyclischen Systemen sind bisher nur Kombinationen der Si—O-Bindungen mit aromatischen Systemen bekannt. So läßt sich aus Brenzcatechin mit Dimethyldichlorsilan ein Ringsystem⁴ darstellen:



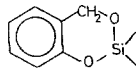
Ähnliche Reaktionen führen zu weiteren Ringsystemen mit an-kondensierten Benzolringen:



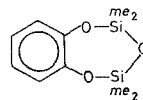
5



6

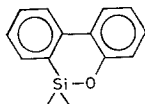


7



8

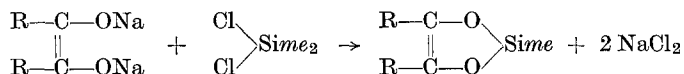
Sofern Bindungsfragen untersucht wurden, ergab sich keine wesentliche Beeinflussung des aromatischen Systems durch benachbarte Si—O-Bindungen. Lediglich *Chernyshev*, *Krasnova* und *Mosin*⁹ berichten von einem mehrgliedrigen Ringsystem mit Silicium und Sauerstoff, dem die Autoren auch über die Si—O-Bindung aromatischen Charakter zuschreiben:



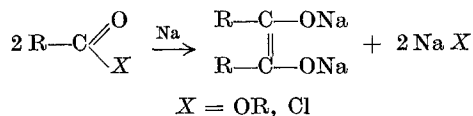
Cyclische Verbindungen mit olefinischen C=C-Bindungen in α -Stellung zu Si—O-Bindungen sind bisher so gut wie nicht bekannt. Lediglich exocyclische Si—O-Gruppierungen, in denen eine Keto—Enol-Tautometrie bzw. eine Methylsilyl-Gruppenwanderung vorliegt, wurden bisher beschrieben¹⁰.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche zur Darstellung von heterocyclischen Ringsystemen mit einer olefinischen Doppelbindung in Nachbarschaft zu einer Si—O-Bindung beschrieben. Außerdem wird über die Ergebnisse einer spektroskopischen Untersuchung berichtet, die zur Klärung der Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Bindungen beitragen soll.

Zur Darstellung der gewünschten Ringsysteme geht man zweckmäßigerweise von En-diolaten aus, die man mit Dialkyldichlorsilanen koppelt:

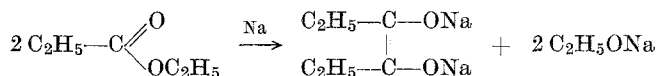


En-diolate kann man auf verschiedenen Wegen erhalten, z. B. durch Reduktion von α -Diketonen mit Natrium in ätherischer Lösung und durch Umsetzung von Carbonsäureestern bzw. -chloriden mit Natrium. Die letztgenannte Umsetzung führt bekanntlich über eine Dimerisierung zu dem gewünschten En-diolat:



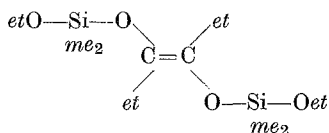
Zur Synthese der gesuchten Heterocyclen wurden En-diolate nach beiden genannten Methoden dargestellt. Die Darstellung aliphatisch

substituierter En-diolate erfolgte aus den entsprechenden Carbonsäureestern:

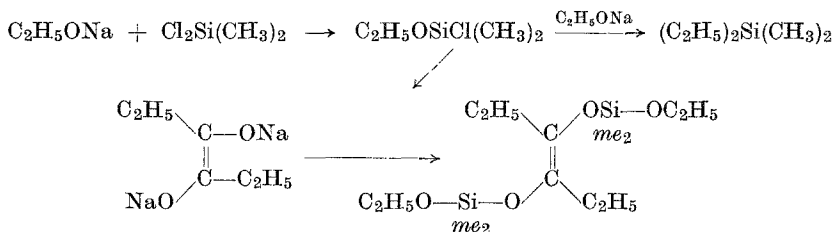


in Analogie zu der von *Rühlmann* und *Poredda*¹¹ beschriebenen Synthese symmetrischer Bis(trialkylsiloxy)alkene. Während die Ergebnisse von *Rühlmann* in Bezug auf die Darstellung von Bis(trimethylsiloxy)-3-hexen bestätigt werden konnten, und diese Substanz zu Vergleichszwecken erneut hergestellt wurde, läuft die Reaktion mit Dimethyldichlorsilan überraschenderweise anders ab.

Das bei der Darstellung des En-diolates ebenfalls anfallende Na-Äthylat kann nicht oder nur teilweise von dem sehr hydrolyseempfindlichen En-diolat abgetrennt werden. Da jedoch das Äthylat beim Umsatz mit Dimethyldichlorsilan zu Dimethyl-diäthoxy-silan reagieren sollte, war eine Abtrennung vorerst nicht erforderlich. Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion anders verläuft. Wir isolierten eine farblose Flüssigkeit, die nach Analyse, Molekulargewicht, IR- und Raman-Spektrum sowie ¹H-NMR-Untersuchungen als 3,4-Bis(äthoxydimethylsiloxy)-3-hexen identifiziert wurde:



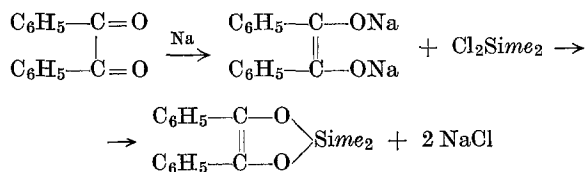
Die Entstehung dieser Verbindung läßt sich zwanglos erklären: Der zu erwartende fünfgliedrige Ring ist sehr spannungsreich; seine Bildungstendenz wird daher klein sein. Dadurch gewinnen Nebenreaktionen an Bedeutung, wie die Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit dem Na-Äthylat. Diese Reaktion erfolgt naturgemäß in zwei Schritten, wobei der zweite offensichtlich so langsam verläuft, daß eine mögliche Nebenreaktion mit dem En-diolat zur Hauptreaktion wird:



Versuche, das Na-Äthylat vom En-diolat abzutrennen, blieben erfolglos. Es wurde daher versucht, statt des Esters als Ausgangs-

material das Säurechlorid einzusetzen, das auch von *Rühlmann* für ähnliche Umsetzungen benutzt wurde. Auch *Rühlmann* berichtete, daß die Umsetzungen mit Säurechlorid nur schlechte Ausbeuten ergeben und zu vielen Nebenprodukten führen. Unsere Versuche, aus Säurechloriden mit Na und Dimethyldichlorsilan die entsprechenden Heterocyclen darzustellen, ergaben eine große Anzahl verschiedener Produkte, die nicht weiter identifiziert wurden, da sich die gewünschten Siloxycycloalkene offensichtlich nicht gebildet hatten. Wir versuchten daher, mittels des ersten erwähnten Weges En-diolate aus α -Diketonen darzustellen, da in diesem Fall keine anderen Alkoholate, die Störungen verursachen könnten, anwesend sind.

Bekanntlich werden En-diolate stabilisiert durch Konjugation mit aromatischen Systemen. So ist das vom Benzoin sich ableitende Endiolat relativ stabil und kann durch Reduktion von Benzil mit Na direkt in Lösung dargestellt werden. Mit Dimethyldichlorsilan läßt sich das so dargestellte violette En-diolat umsetzen, wobei unter Gelbfärbung NaCl ausfällt:



Zum Vergleich wurde durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan auch die entsprechende offenkettige Verbindung Bis(trimethylsiloxy)-diphenyläthen dargestellt¹¹. Wie bereits von *Rühlmann* vermutet, bestätigte sich spektroskopisch, daß diese Verbindung als *cis/trans*-Gemisch vorliegt.

Spektrale Untersuchungen

Zur Klärung der Frage, ob durch die Nachbarschaft einer Si—O-Bindung die C=C-Bindung durch die π -Bindungsanteile der Si—O-Bindung merkbar beeinflusst wird, wurden die IR- und Ramanspektren der dargestellten Verbindungen gemessen. Durch das Fehlen geeigneter Protonen an der C=C-Doppelbindung ist die Methode der ¹H-NMR-Spektroskopie nicht anwendbar.

In Tab. 1 sind die gemessenen Valenzfrequenzen der olefinischen Doppelbindung wiedergegeben, wobei die cyclischen Verbindungen mit den offenkettigen bzw. unsubstituierten Verbindungen verglichen werden.

Die Valenzfrequenz der Kohlenstoff-Doppelbindung $\nu(\text{C}=\text{C})$ dürfte in den unsubstituierten Verbindungen Stilben und 3-Hexen ziemlich

ungestört vorliegen. Die beim Äthylen auftretenden Kopplungen mit der symmetriegleichen δ -CH₂-Schwingung sind durch die gestörte Symmetrie beim Typ RH—C=C—HR nur mehr von untergeordneter Bedeutung.

Vergleicht man die Lagen der ν (C=C) beim *trans*-Stilben mit denen von Bis(trimethylsiloxy)-diphenyläthen, so fällt die relativ gute Lagekonstanz auf. Da auch in diesem Fall eine Kopplung der ν (C=C)- mit der C—O-Schwingung nur untergeordnete Bedeutung haben dürfte und

Tabelle 1. Raman- bzw. IR-Frequenz für ν (C=C)

Nr.		Nr.			
1	$\begin{array}{c} \varphi-\text{CH} \\ \\ \varphi-\text{CH} \end{array}$	1639 cm ⁻¹ (<i>trans</i>) * (<i>cis</i>)	4	$\begin{array}{c} \text{et}-\text{CH} \\ \\ \text{et}-\text{CH} \end{array}$	1671 cm ⁻¹ (<i>trans</i>) 1655 cm ⁻¹ (<i>cis</i>)
2	$\begin{array}{c} \varphi-\text{C}-\text{OSime}_3 \\ \\ \varphi-\text{C}-\text{OSime}_3 \end{array}$	1645 cm ⁻¹ (<i>trans</i>) 1635 cm ⁻¹ (<i>cis</i>)	5	$\begin{array}{c} \text{et}-\text{C}-\text{OSime}_3 \\ \\ \text{et}-\text{C}-\text{OSime}_3 \end{array}$	1684 cm ⁻¹
3	$\begin{array}{c} \varphi-\text{C}-\text{O} \\ \\ \varphi-\text{C}-\text{O} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Si} \text{me}_2$	1631 cm ⁻¹	6	$\begin{array}{c} \text{et}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{me}_2)-\text{Oet} \\ \\ \text{et}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{me}_2)-\text{Oet} \end{array}$	1686 cm ⁻¹

* Raman-Untersuchungen über diese Bande liegen vom *cis*-Hexen nicht vor.

somit auch hier die C=C-Schwingung als weitgehend ungestört angesehen werden kann, dürfte daraus — im Einklang mit früheren Ergebnissen an offenkettigen Verbindungen dieser Art — zu ersehen sein, daß eine gegenseitige Beeinflussung der beiden π -Systeme weitgehend auszuschließen ist.

Im neuen Ringsystem 4,5-Diphenyl-2,2-dimethyl-2-sila-1,3-dioxa-4-cyclopenten (3) zeigt sich die ν (C=C) ebenfalls weitgehend ungestört und lagekonstant, naturgemäß der *cis*-Stellung entsprechend. Man kann daraus schließen, daß in solchen Ringsystemen ebenfalls keine gegenseitige Beeinflussung der beiden verschiedenen π -Systeme eintritt.

In der Reihe der Äthyl derivative zeigt das 3,4-Bis(trimethylsiloxy)-3-hexen (5) nur eine Absorption bei 1684 cm⁻¹, die relativ gut der ν (C=C) von *trans*-3-Hexen entspricht (1671 cm⁻¹). Das Fehlen einer zweiten Bande, die bei etwa 1668 cm⁻¹ zu erwarten wäre, deutet auf das Fehlen einer *cis*-Konfiguration. Die unerwarteten Resultate bei der Reaktion

mit Dimethyldichlorsilan passen sehr gut in dieses Bild. Falls nur *trans*-En-diolat vorlag, kann sich natürlich der erwartete Ring nicht bilden, und es entsteht in der schon erläuterten Weise 3,4-Bis(dimethyläthoxy-siloxy)-3-hexen (6), dessen ν (C=C) mit 1686 cm^{-1} gut in das Bild einer auch hier vorliegenden *trans*-Konfiguration paßt. Auch für dieses rein aliphatische System ergibt sich keine merkbare Konjugation der π -Systeme.

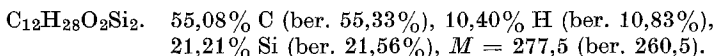
Wir danken dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten und Herrn Doz. Dr. F. Höfler für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Experimenteller Teil

3,4-Bis(trimethylsiloxy)-3-hexen (5)

Die von *Rühlmann* und *Poreda*¹¹ veröffentlichte Vorschrift wurde wie folgt modifiziert.

Zu 20,4 g (0,2 Mol) Propionsäureäthylester, gelöst in 200 ml absol. Diäthyläther, werden unter N_2 9,2 g (0,4 Mol) fein geschnittenes Na gegeben und so lange unter ständigem Rühren am Rückfluß gekocht, bis kein metallisches Na mehr vorliegt. Dann werden 43,5 g (0,4 Mol) Trimethylchlorsilan so zugetropft, daß das Lösungsmittel eben siedet. Den entstandenen NaCl-Niederschlag filtriert man über eine Umkehrfritte ab, engt das Filtrat ein und destilliert über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne. Es zeigt sich spektroskopisch, daß die von *Rühlmann* und *Poreda* beschriebene Fraktion Sdp.₁₂₋₁₃ 85—87 °C unrein ist. Eine Reinigung ist mit Hilfe der Säulenchromatographie (Kieselgel als Säulenfüllung und n-Pentan als Elutionsmittel) möglich. Dabei muß dem Kieselgel ein Fluoreszenz-Indikator zugesetzt werden. Die erste, farblose Fraktion wird gesammelt und das Lösungsmittel abgezogen. Ausb. 14,9 g (57,6% d. Th.).



1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)-äthen (2)

In Abänderung der Vorschrift von *Rühlmann* und *Poreda*¹¹ wurde folgende Darstellungsmethode verwendet.

Zu 5 g (0,025 Mol) Benzil, gelöst in 150 ml absol. Diäthyläther, werden unter N_2 1,15 g (0,05 Mol) fein geschnittenes Na gegeben und so lange am Rückfluß gekocht, bis kein metallisches Na mehr vorliegt. Dann werden 5,5 g (0,05 Mol) Trimethylchlorsilan so zugetropft, daß der Äther sanft siedet. Das NaCl wird abfiltriert und mit 100 ml Äther gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, das gelbe Rohprodukt in wenig n-Pentan gelöst und durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel als Säulenfüllung und n-Pentan als Elutionsmittel). Die erste, fast farblose Fraktion wird eingedampft. Das Produkt, farblose, durchsichtige Nadeln in einem hellgelben hochviskosen Öl ist laut *Rühlmann* und *Poreda* das Gemisch

der *cis/trans*-Isomeren. Ein Versuch zur Trennung wurde nicht unternommen. Ausb. 4,6 g (51,7% d. Th.).

$C_{20}H_{28}O_2Si_2$. 67,03% C (ber. 67,36%), 7,95% H (ber. 7,91%),
16,10% Si (ber. 15,76%), $M = 369,1$ (ber. 356,6).

3,4-Bis(dimethyläthoxysiloxy)-3-hexen (6)

20,4 g (0,2 Mol) Propionsäureäthylester werden in 400 ml absol. Diäthyläther unter N_2 mit 9,2 g (0,4 Mol) fein geschnitt. Na unter Rückfluß gekocht, bis kein metallisches Na mehr vorliegt. Dann werden 26 g (0,2 Mol) Dimethyldichlorsilan, gelöst in 300 ml absol. Diäthyläther, unter Rühren und Eiskühlung langsam zugetropft. Gegen Ende der Silanzugabe wird die Kühlung entfernt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen filtriert man das NaCl über eine Umkehrfritte ab. Nach Abzug des Lösungsmittels wird über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne destilliert (Sdp.₁ = 94 °C, farblose Flüssigkeit), Ausb. 12,2 g (38,4% d. Th.).

$C_{14}H_{32}O_4Si_2$. 50,04% C (ber. 52,50%), 10,00% H (ber. 9,75%),
17,30% Si (ber. 17,50%), $M = 321,8$ (ber. 320,4).

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Protonen der $SiCH_3$ -Gruppierung bei einem τ -Wert von 9,66 in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten vergleichbarer Substanzen, sowie zwei superponierte Triplets und zwei Quartetts von den *et*- bzw. *Oet*-Gruppen. Die integrierten Intensitäten entsprechen den Erwartungen: *et* : *Oet* : *me* = = 5 : 5 : 6.

2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-sila-1,3-dioxa-4-cyclopenten (3)

21 g (0,1 Mol) Benzil, gelöst in 400 ml absol. Diäthyläther, werden unter N_2 mit 4,6 g (0,2 Mol) fein geschnitt. Na unter Rückfluß gekocht, bis kein metallisches Na mehr vorliegt; es entsteht das tiefviolette En-diolat des Benzoin. Dann werden 13 g (0,1 Mol) Dimethyldichlorsilan, gelöst in 300 ml absol. Diäthyläther, unter Rühren und Eiskühlung langsam zugetropft. Gegen Ende der Silanzugabe wird die Kühlung entfernt und dann 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe der ber. Menge Dimethyldichlorsilan schlägt die Farbe von violett nach gelb um. Man läßt die Reaktionsmischung erkalten und filtriert das NaCl über eine Umkehrfritte ab. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation (Sdp._{0,25} = = 125 °C). In der Vorlage kristallisiert das Produkt in gelben Nadeln aus, die an der Luft zerfließen (Zers.). Schmp. \approx 84 °C, Ausb. 11,7 g (43,6% d. Th.).

$C_{16}H_{16}O_2Si$. 71,12% C (bes. 71,61%), 5,72% H (bes. 6,01%),
9,67% Si (bes. 10,46%), $M = 273,1$ (bes. 268,4).

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Protonen der $SiCH_3$ -Gruppierung bei einem τ -Wert von 9,60 in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten vergleichbarer Substanzen. Die Phenylprotonen erscheinen als Multiplett im Bereich von 2,5—3,2, das zu erwartende Intensitätsverhältnis (10 : 6) ist gut erfüllt.

Literatur

- ¹ G. S. Burslachenkow, J. organomet. Chem. **33**, C 59 (1971).
- ² E. G. Rochow und C. R. Krüger, J. organomet. Chem. **1**, 476 (1964).
- ³ A. G. Brook und S. A. Fieldhouse, J. organomet. Chem. **10**, 235 (1967).

- ⁴ *M. Jacovic*, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 324 (1956).
⁵ *M. Wieber* und *M. Schmidt*, Chem. Ber. **96**, 1561 (1963).
⁶ *M. Wieber* und *M. Schmidt*, J. organomet. Chem. **1**, 22 (1963); *W. Simmler*, Chem. Ber. **96**, 349 (1963).
⁷ *M. Wieber* und *M. Schmidt*, J. organomet. Chem. **1**, 93 (1963).
⁸ *K. A. Adrianov*, *A. V. Vaslamov*, *L. H. Khananeshvil* und *N. P. Gashnikova*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1968**, 646.
⁹ *E. A. Chernyshev*, *Krasnova* und *Mosin*, Organomet. Conference Bristol 1969.
¹⁰ *E. Hengge* und *H. D. Pletka*, Mh. Chem. **104**, 1071 (1973).
¹¹ *K. Rühlmann* und *S. Poredda*, J. prakt. Chem. **12**, 18 (1960); *K. Rühlmann*, Synthesis (1971) 236.

Prof. Dr. E. Hengge
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich