

Über Heterocyclen mit einer Si—Si-Bindung

Von

Edwin Hengge, Erich Brandstätter und Walter Veigl

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 29. April 1977)

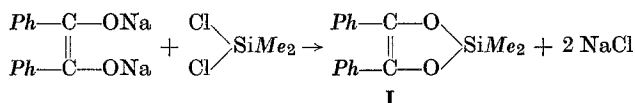
New Heterocycles With a Si—Si Linkage

New heterocyclic ring systems with one Si—Si linkage and two oxygen atoms were synthesized and characterized by analysis, NMR and Raman spectroscopy. The Si—Si vibration shows, that in these cycles there are no additional interactions between the electron system of the Si—Si bond and the carbon—carbon or the Si—O bonds.

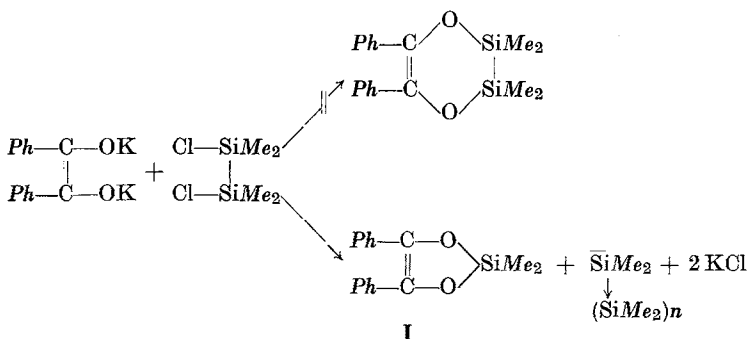
Heterocyclische Ringe mit einer Si—Si-Bindung sind bisher nur wenig untersucht worden. Ein Überblick über die bekannt gewordenen Ringsysteme ist kürzlich erschienen¹. Daraus ist ersichtlich, daß Ringe aus einer Si—Si-Bindung, zwei Sauerstoffen und zwei oder mehreren Kohlenstoffatomen bisher noch nicht dargestellt wurden. Diese Verbindungsgruppe wäre jedoch in mehrfacher Hinsicht interessant. Einerseits sind pharmakologische Wirkungen bei ähnlichen Ringen mit einem Siliciumatom erkannt worden, andererseits wäre es in bindungstheoretischer Hinsicht interessant, ob die Doppelbindungsanteile der Si—O-Bindung auf eine Kohlenstoff-Doppelbindung im Ring einwirken, oder ob diese π -Bindungsanteile mit der Si—Si-Bindung in elektronische Wechselwirkung treten.

Auch für ein Ringsystem mit einem Siliciumatom stellt sich die Frage nach dem Einfluß der Si—O-Bindung auf eine benachbarte C—C-Bindung, speziell einer Doppelbindung. Diese Frage wurde kürzlich von uns behandelt². An einem neu dargestellten Ringsystem **I** konnte gezeigt werden, daß die π -Bindungsanteile der Si—O-Bindung keinen Einfluß auf die Kohlenstoffdoppelbindung haben. Dies ergab sich aus der Lagekonstanz der Ramanschwingung ν (C=C).

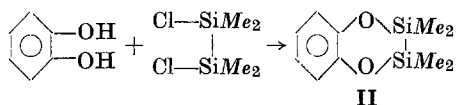
Die Synthese von **I** erfolgte aus einem Dienolat mit Dimethyldichlorsilan:



Es lag nahe, einen noch unbekanntenen analogen Ring mit einer Si—Si-Bindung in ähnlicher Weise herzustellen, indem man statt des ursprünglich verwendeten Dimethyldichlorsilans ein entsprechendes 1,2-Dichlortetramethyldisilan einsetzt. Es zeigte sich jedoch³, daß bei dieser Reaktion nicht der erwartete Sechsering mit einer Si—Si-Bindung entsteht, sondern wieder der bereits bekannte Fünfering I. Dieses überraschende Ergebnis läßt sich so verstehen, daß offensichtlich das eingesetzte Dienolat so stark basisch ist, daß der anionische Sauerstoff nucleophil die Si—Si-Bindung angreift, ähnlich wie eine Hydroxylgruppe. Es kommt zur Spaltung der Si—Si-Bindung und Bildung von I neben intermediär entstehendem Dimethylsilylen, das durch Polymerisation abreagiert. Polydimethylsilan konnte auch tatsächlich gefunden werden.



Da die entsprechenden freien Dienole zu wenig beständig sind, wurde versucht, den gesuchten Heterocyclus mit Hilfe stärker saurer OH-Gruppen zu synthetisieren. Hier bietet sich o-Dihydroxybenzol als passendes Reagens an. Tatsächlich gelingt es auch in glatter Reaktion, die gesuchte Verbindung zu isolieren:



Damit konnte erstmalig ein Heterocyclus aus einer Si—Si-Bindung, zwei Sauerstoffatomen und einer C—C-Bindung hergestellt werden. Für die spektroskopische Untersuchung der Si—Si-Bindung wäre der vergleichbare Ring mit einer C—C-Einfachbindung von Interesse. Diese Klasse von Heterocyclen ist jedoch ebenfalls unbekannt und wir versuchten, auch diese Ringsysteme herzustellen.

Erste Versuche, einen solchen Heterocyclus direkt aus dem entsprechenden zweiwertigen Alkohol, etwa Glykol, und Dichlortetramethyldisilan in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie Triäthylamin herzustellen, ergaben

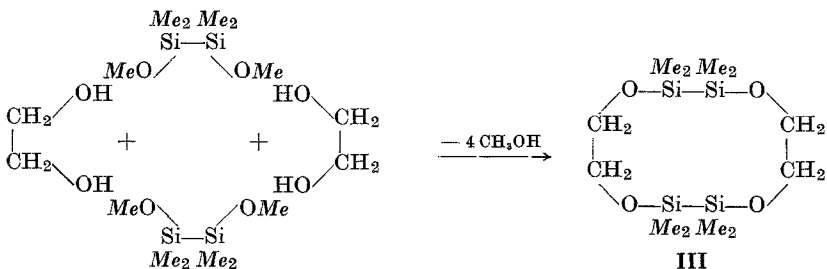
lediglich polymeres Material. Wir fanden bei der näheren Untersuchung, daß dabei offensichtlich verschiedene Nebenreaktionen ablaufen:

Triäthylamin reagiert mit dem Disilanderivat. Ähnliche Reaktionen wurden von *Urry* und anderen⁴ an Si_2Cl_6 bereits untersucht; abgesehen von einer Adduktbildung treten auch Umlagerungen zu höheren Silanderivaten auf. Ähnliche Umlagerungen dürften auch mit Dichlortetramethyldisilan möglich sein, wodurch sich die Verwendung eines Amins als HCl-Akzeptor verbietet.

Weiters stellten wir fest, daß bereits beim Erhitzen von Dichlortetramethyldisilan allein bei den verwendeten Reaktionstemperaturen Umlagerungen eintreten. Dies ist auch die Ursache, daß bei der Darstellung der Verbindung aus Hexamethyldisilan und Trimethylchlorsilan in Gegenwart von AlCl_3 und der anschließenden destillativen Reinigung Schwierigkeiten auftreten. Wir fanden, daß diese Schwierigkeit durch begleitendes AlCl_3 verursacht wird, das bei der Destillation mit übergeht und beim Erhitzen katalytisch Umlagerungen und Zersetzungen verursacht. Solche Wirkungen von AlCl_3 auf Si—Si-Bindungen wurden mehrfach beschrieben⁵. Da verschiedene Versuche, AlCl_3 aus dem Disilanderivat zu entfernen, fehlschlagen, griffen wir auf eine ältere Darstellungsweise von *Kumada*⁶ zurück, die ohne Verwendung von AlCl_3 vor sich geht. Dabei wird Hexamethyldisilan mit Schwefelsäure und anschließend mit Ammonchlorid umgesetzt.

Ähnliche Ringe wie der gesuchte, aber mit nur einem Si-Atom, wurden bereits mehrfach dargestellt⁷. Bei diesen Synthesen verlief die HCl-Abspaltung nicht günstig, besser sind Methoxyderivate geeignet, die mit mehrwertigen Alkoholen unter Methanolabspaltung und Bildung von SiOC-Bindungen reagieren. Die Anwendung von Triäthylamin entfällt, das entstehende Methanol kann durch Abdestillieren aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Als Katalysator hat sich bei der Reaktion p-Toluolsulfonsäure bewährt.

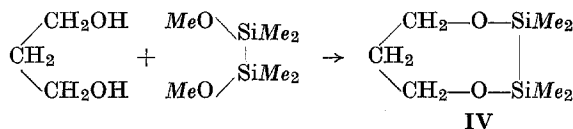
Die so modifizierte Reaktion zwischen Dimethoxytetramethyldisilan und Glykol verlief glatt unter Bildung der erwarteten Methanolmenge. Nach Abtrennen der p-Toluolsulfonsäure konnte das Reaktionsprodukt durch Destillation im Vak. isoliert werden, wobei allerdings ein Rest nicht destillierbarer Flüssigkeit zurückblieb. Das Destillat entsprach in seinen Analysen und im NMR-Spektrum dem erwarteten Produkt, die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab allerdings gegenüber dem erwarteten den doppelten Wert. Offensicht-



lich führt die Reaktion nicht zum erwarteten Sechsering, sondern zum Zwölferring.

Für die Bildung des Zwölferringes dürften vor allem sterische Gründe wie die *gauche*-Stellung der aktiven Gruppen der Reaktionspartner verantwortlich sein. Daneben tritt ein noch höhermolekulares, nicht destillierbares Produkt auf. Eine Molekulargewichtsbestimmung vom Sumpf ergibt einen Wert von 1451.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Reaktion von Glykol mit Monosilanderivaten gemacht⁷. Auch mit diesen entsteht mit Glykol der dimere Ring, dagegen mit 1,3-Propandiol der monomere Ring. Wir haben daher die entsprechende Umsetzung mit 1,3-Propandiol in analoger Weise durchgeführt und finden in einem destillierbaren Anteil tatsächlich das Monomere:



Auch hier tritt jedoch ein nicht destillierbarer Anteil auf, der offensichtlich ebenfalls längere Ketten oder größere Ringe enthält. Das ebullioskopisch in Benzol bestimmte Molekulargewicht wurde mit 665 gefunden, was etwa dem 3—4fachen Wert des einfachen Siebeneringes entsprechen würde; es scheint sich dabei aber um ein statistisches Mittel aus verschiedenen Polymerisationsgraden zu handeln. Auch das monomere Produkt scheint thermisch nicht sehr stabil zu sein. Bei einem weiteren Destillationsversuch (Drehbandkolonne, Sumpftemp. 130°) polymerisierte es sich und konnte also nicht destilliert werden.

Die spektroskopische Untersuchung der neuen Ringsysteme beschäftigte sich im wesentlichen mit der Frage, inwieweit die im Ring vorhandene Si—O-Bindung mit ihren überlagerten d_π — p_π -Bindungsanteilen eine Wechselwirkung mit der Si—Si-Bindung zeigt.

Eine Wechselwirkung mit der C=C-Doppelbindung in I konnte bereits in einer früheren Untersuchung ausgeschlossen werden², es war daher anzunehmen, daß auch in II eine Wechselwirkung mit der aromatischen C=C-Bindung nicht eintritt.

Eine allfällige Wechselwirkung mit der Si—Si-Bindung läßt sich am einfachsten aus der entsprechenden Schwingungsfrequenz erkennen, dem Wesen der Schwingung nach also im Ramanspektrum. Wir haben daher von den neuen Heterocyklen II, III und IV Ramanspektren aufgenommen und ν SiSi zugeordnet.

Zum Vergleich wurde eine Si—Si-Schwingung herangezogen, die ebenfalls durch je zwei Methylgruppen und je einen Sauerstoff in Form

einer Methoxygruppe belastet ist, also Dimethoxytetramethyldisilan. Die Schwingungsfrequenz einer Si—Si-Bindung wird abgesehen vom Substituentengewicht auch noch dadurch beeinflusst, daß durch die Substituenten die elektronische Dichte am Si geändert werden kann, was zu einer Änderung der Bindungsordnung führen kann⁸. Es war daher wichtig, annähernd gleiche Verhältnisse um das Silicium für Vergleichszwecke zu simulieren.

Über Dimethoxytetramethyldisilan liegt eine ausführliche Schwingungsanalyse vor⁸. Daraus ist zu ersehen, daß die symmetrische Si—Si-Schwingung doppelt auftritt, möglicherweise durch *Fermiresonanz*, möglicherweise durch das Auftreten verschiedener Konformere. Die freie Drehbarkeit um die Si—Si-Bindung ist aus sterischen Gründen anscheinend etwas erschwert, wie Dipolmessungen an der Substanz gezeigt haben⁹. Das Mittel der beiden auftretenden Schwingungen liegt bei 428 cm^{-1} (437 und 418 cm^{-1}).

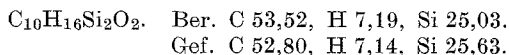
Die Vermessung der symmetrischen Si—Si-Valenzschwingung ergibt für Substanz **II** 418 cm^{-1} , für Substanz **III** 432 cm^{-1} und für Substanz **IV** 430 cm^{-1} . In allen Fällen konnte nur eine Linie beobachtet werden, die stark polarisiert ist. Das Auftreten von nur einer Linie, wie an sich zu erwarten, zeigt, daß die Linienverdoppelung im einfachen Disilan eine spezifische Störung an dieser Substanz ist. Die Lage der Schwingungsfrequenzen bei den Heterocyclen **II**, **III** und **IV** deutet darauf hin, daß kein zusätzlicher Einfluß der Si—O-Bindung auf die Si—Si-Bindung durch die Cyclisierung auftritt.

Die Autoren danken der Fa. Wacker, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für apparative Unterstützung.

Experimenteller Teil

Darstellung von **II**

4,9 g $\text{Me}_2\text{ClSi—SiMe}_2\text{Cl}$ und 2,85 g Brenzcatechin werden in 150 ml Petroläther unter Rückfluß erhitzt, wobei das entweichende HCl in einer abgemessenen Menge Lauge absorbiert wird. Sobald 90% der ber. Menge HCl entwichen sind (etwa 4—5 d), wird Lösung eingedampft und der feste Rückstand bei $50\text{ }^\circ\text{C}/0,3\text{ Torr}$ sublimiert; Ausb. 4,3 g (74%), weiße Kristalle, Schmp. $44\text{ }^\circ\text{C}$ (unkorr.), subl. bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ (0,3 Torr).



¹H-NMR-Spektrum: Phenylmultiplett bei τ : 3,15 bis 3,3, Si-Me-Protonen $\tau = 9,65$, Integralverh. 4 : 12,5, ber. 4 : 12.

Darstellung von **III**

25,83 g $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{OMe})_2$ (0,145 Mol), 9,0 absol. Äthylenglykol (0,145 Mol) und eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure wurden in einem 50 ml-Kölb-

chen, auf dem eine *Vigreux*-Kolonne mit Brücke aufgesetzt wurde, mittels einer Heizplatte mit Magnetprüher erhitzt. Es konnte ein Abdestillieren von CH_3OH (Sdp. 64°C) in der ber. Menge beobachtet werden.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt von der *p*-Toluolsulfonsäure abgetrennt und bei 0,25 Torr und 46°C destilliert; Ausb. 20%, der Rest verblieb im Destillationskolben.

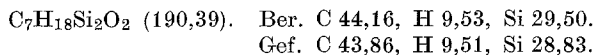
Farblose Flüssigkeit, Mol.-Gew. gef. 352 (ebull. in Benzol, Mittel aus 3 Messungen).



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 2 Singulets bei $\tau = 9,8$ und $6,42$, Integralverh. 3 : 1,03 (theor. 3 : 1).

Darstellung von IV

Die Umsetzung erfolgte analog der Darstellung von III. Die eingesetzten Mengen betragen 20 g $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{OMe})_2$ (0,112 Mol) und 8,5 g 1,3-Propandiol (0,145 Mol). Die Destillationstemp. betrug 51°C bei 0,25 Torr, die Ausb. an destillierbarer Substanz etwa 33%; farblose Flüssigkeit, Mol.-Gew. gef. 201 (ebull. in Benzol).



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 1 Singulett $\tau = 9,8$, 1 Triplett $\tau = 6,34$ und 1 Quinett $\tau = 8,3$; Integralverh. 5,9 : 2,06 : 1 (theor. 6 : 2 : 1).

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Jeol C 60H, die Raman-spektren mit einem Spex Ramolog vermessen. Die Elementaranalyse erfolgte in der üblichen Weise im Halbmikromaßstab, Si wurde nach Aufschluß in der *Parr*-Bombe und Fällung als H_2SiF_6 mit NaOH titriert.

Literatur

- ¹ E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **51**, 1 (1974).
- ² E. Hengge und B. Weinhardt, Mh. Chem. **105**, 1275 (1974).
- ³ E. Hengge und E. Brandstätter, Z. Naturforsch. **31 b**, 694 (1976).
- ⁴ G. Urry, Acc. chem. Res. **3**, 306 (1970).
- ⁵ H. Sakurai, K. Tominga und M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Jap. **39**, 1820 (1966).
- ⁶ M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina, J. org. Chem. **21**, 1264 (1956).
- ⁷ R. H. Kriehle und C. A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2689 (1947); R. Calas und P. Nicon, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **249**, 1011 (1959).
- ⁸ F. Höfler und E. Hengge, Mh. Chem. **103**, 1513 (1972).
- ⁹ J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, E. Hengge und S. Waldhör, J. organomet. Chem. **96**, 199 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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