

SYDNONYL-(C)-SILANE

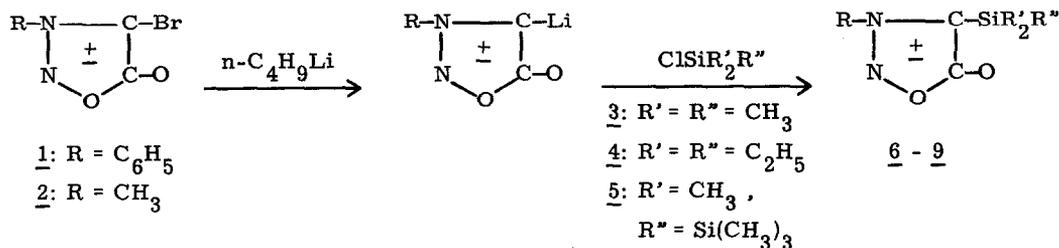
Heinz Dickopp

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf

4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127/129, Deutschland

(Received in Germany 10 September 1971; received in UK for publication 15 October 1971)

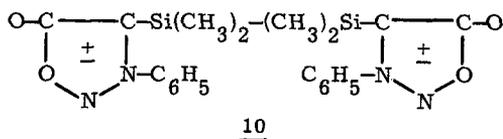
Durch Lithierung von 3-Phenyl-4-brom-sydnon (1)¹ und 3-Methyl-4-brom-sydnon (2) nach H. Kato und M. Ohta¹ mit n-Butyl-lithium in Aether und anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan (3), Triäthylchlorsilan (4) und Pentamethylchloridisilan (5)² wurden in guter Ausbeute die Sydnonyl-(C)-silane 6 - 9 erhalten.



	R	R'	R''	-sydnon
<u>6</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	3-Phenyl-4-trimethylsilyl-
<u>7</u>	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-Phenyl-4-triäthylsilyl-
<u>8</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	3-Phenyl-4-pentamethyldisilanyl-
<u>9</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-Methyl-4-trimethylsilyl-

2, eine farblose, lichtempfindliche kristalline Verbindung, wurde durch Bromierung von 3-Methyl-sydnon^{3,4} mit N-Bromsuccinimid dargestellt.

Wenn 5 mit 1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-dichloridisilan² verunreinigt ist, fällt bei der Darstellung von 8 gleichzeitig 1.2-Bis-[3-phenyl-sydnonyl-(4)]-1.1.2.2-tetramethyldisilan (10) mit an, das sich jedoch wegen seiner Schwerlöslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln leicht von 8 abtrennen läßt.



Die Sydnonyl-(C)-silane 6 - 10 werden durch neutrales Wasser oder siedenden Alkohol praktisch nicht entsilyliert. In reiner Form stellen sie farblose kristalline Substanzen dar, die sich allerdings am Licht bräunlich verfärben. Sowohl ihre Struktur als auch die von 2 wurden elementaranalytisch, massenspektrometrisch sowie IR- und NMR-spektroskopisch sichergestellt. Wie zur Zeit laufende Untersuchungen ergaben, bedeutet die C-Silylierung der Sydnone zwar eine Verminderung, aber keine Aufhebung ihrer 1.3-dipolaren Reaktivität.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Sydnone 2 und 6 - 10

Sydnon	Schmp. (Lsgm.)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹) ^{a)}	τ_3 ^{b)}	τ_4 ^{b)}
<u>2</u>	105-106 ^o (Chloroform/Hexan)	1753/1725	5.89	-
<u>6</u>	113-114 ^o (Methanol)	1732	2.2-2.7 ^{c)}	9.89
<u>7</u>	50-51 ^o (Pentan)	1741	2.2-2.7 ^{c)}	8.9-9.7 ^{d)}
<u>8</u>	87-88 ^o (Methanol)	1733	2.2-2.7 ^{c)}	9.95 [Si(CH ₃) ₂] 9.89 [Si(CH ₃) ₃]
<u>9</u>	116-117 ^o (Methanol)	1710	5.98	9.60
<u>10</u>	216-218 ^o (Methanol)	1735	2.38	9.92

a) KBr-Preßling. b) Lösung in CDCl₃. c) Nahezu symmetrisches Multipllett; Zentrum bei τ 2.43. d) Multipllett.

Herrn Prof. Dr. L. Birkofer danke ich herzlich für die Ueberlassung von Chemikalien und für das Interesse, mit dem er diese Arbeit begleitet hat.

Literaturhinweise

1. H. Kato und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 282 (1959); C. A. 54, 4549^e (1960).
2. H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, Tetrahedron Letters 45, 5493 (1966).
3. P. Brookes und J. Walker, J. Chem. Soc. (London) 1957, 4409.
4. D. L. Hammick und D. J. Voaden, J. Chem. Soc. (London) 1961, 3303.