

Zur Reaktion von En-diolen mit Halogendisilanen

The Reaction of Endiols with Halogendisilanen

E. HENGGE und E. BRANDSTÄTTER

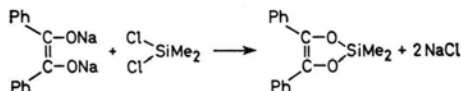
Institut für Anorganische Chemie der Technischen
Universität Graz/Österreich

(Z. Naturforsch. **31b**, 694–695 [1976];
eingegangen am 5. Dezember 1975)

Endiol, Dichlorotetramethyldisilane,
Cleavage of Disilanes, Heterocyclus

Alkalistilbenolate does not react, as expected, with dichlorotetramethyldisilane (1) to a six-membered heterocyclic, but the SiSi linkage is nucleophilic attacked by the oxygen and a five-membered heterocycle with only one Si-atom is formed. On the other hand, 1,2-dihydroxybenzene reacts with 1 to the new six-membered heterocycle in good yield.

Endiolo bzw. ihre Salze reagieren bekanntlich mit Chlorsilanen unter Bildung entsprechender Siloxy-Derivate¹. Vor kurzem gelang uns mit Hilfe dieser Reaktionsweise die Synthese eines neuen Heterocyclus²:

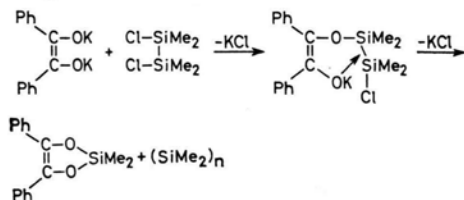


In diesem Zusammenhang interessierte uns auch die Frage, ob unter Verwendung von Disilanderivaten bisher nicht bekannte heterocyclische Sechsringsysteme aus einer olefinischen bzw. aromatischen Kohlenstoffdoppelbindung, einer Si-Si-Gruppierung und zwei Sauerstoffatomen darstellbar wären. Als geeignetes Ausgangsmaterial bietet sich 1,2-Dichlorotetramethyldisilan (1) an, das seit kurzem leicht aus der Reaktion von 1,2-Diphenyltetramethyldisilan mit HCl zugänglich ist³.

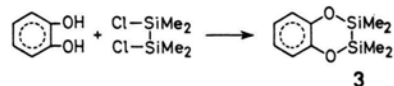
Wir versuchten zunächst in Analogie zu der oben zitierten Ringschlußreaktion eine Lösung von Stilbendioldinatrium mit 1 umzusetzen. Stilbendioldinatrium entsteht bei der Reaktion von Benzil mit Natrium und ist nur im Gleichgewicht mit Benzil in Lösung beständig. Die Reaktion erfolgte mit stöchiometrischen Mengen, das Dienolat entfärbte sich dabei erwartungsgemäß und NaCl läßt sich in der erwarteten Menge abtrennen. Bei der anschließenden Aufarbeitung ergab sich jedoch, daß anstatt des zu erwartenden heterocyclischen Sechsringes der bereits bekannte Fünfring (2) erhalten worden war.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. HENGGE, Institut für Anorg. Chemie d. T.H. Graz, A-8010 Graz, Stremayrgasse 16, Österreich.

Da während der Reaktion Benzil im Gleichgewicht vorhanden war, war die Möglichkeit gegeben, daß die Si-Si-Bindung durch Benzil oxidativ gespalten wird. Wir versuchten daher, statt des nicht isolierbaren Dinatrium-dienolats das isolierbare Dikalium-dienolat⁴ einzusetzen. Dazu läßt man Benzoin mit Kaliummethoxylat in Benzol reagieren, wobei Stilbendioldikalium in Form gelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Nadeln anfällt. In eine ätherische Lösung dieser Dikaliumverbindung wurde 1 bis zur Entfärbung der Lösung eingetropfelt. Nach Abfiltrieren des gelblichen Niederschlages ließ sich aus der Lösung wiederum nur der Fünfring isolieren. Die nähere Untersuchung des Niederschlages ergab neben KCl noch ein polymeres Produkt, das in Äther schlecht löslich ist und im Kernresonanzspektrum lediglich ein Si-Methyl-Singulett zeigt. Auf Grund dieses experimentellen Befundes muß angenommen werden, daß Dienolate in der Lage sind, nucleophil die Si-Si-Bindung zu spalten, wobei Dimethylsilylen abgespalten wird, das zu Polymeren abreagiert:



Offensichtlich ist der Sauerstoff in einem Dienolat basisch genug, die Si-Si-Bindung nucleophil zu spalten. Weitere Versuche, wie die Reaktion von Benzoin unter Benutzung des Keto-Enol-Gleichgewichtes mit 1 in Gegenwart eines Protonenakzeptors ergaben nur unvollständige Umsätze und dunkle uneinheitliche Produkte. Wir versuchten daher aromatische Diolo mit 1 umzusetzen und benutzten Brenzkatechin, da hier zwei benachbarte, relativ saure OH-Gruppen zur Verfügung stehen. In glatter Reaktion gelang damit die Bildung des gesuchten Sechsringsystems:



3: C₁₀H₁₆Si₂O₂ (224,41), weiße Kristalle, Schmp. 44 °C (unkorr.), subl. bei 50 °C/0,3 Torr, Mol.-Gew. gef. 234.

Analyse:

Gef. C 52,80 H 7,14 Si 25,63,
Ber. C 53,52 H 7,19 Si 25,03.

¹H-NMR-Spektrum: Phenylmultipllett bei τ: 3,15 bis 3,3, Si-Methyl-Protonen τ = 9,65, Integralverh. theor. 4:12 (gef. 4:12,5).

Damit ist nicht nur ein neues heterocyclisches System gefunden, sondern auch gezeigt, daß mit aromatischen OH-Gruppen eine Reaktion an Disilanen möglich ist, während Dienolate die Si-Si-

Bindung unter Abspaltung von Silylenen spalten. Überschwingungsspektroskopische Untersuchungen dieser Substanzgruppe in Zusammenhang mit der Frage der Beeinflussung der Si-Si-Bindung durch die Sauerstoffatome wird in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung und der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für Überlassung von Silanderivaten.

- ¹ K. RÜHLMANN und S. POREDDA, J. prakt. Chem. **12**, 18 [1960]; U. SCHRÄPLER und K. RÜHLMANN, Chem. Ber. **96**, 2780 [1963]; K. RÜHLMANN, Synthesis **1971**, 236.
- ² E. HENGGE und B. WEINHARDT, Monatsh. Chem. **105**, 1275 [1974].
- ³ E. HENGGE, G. BAUER, E. BRANDSTÄTTER und G. KOLLMANN, Monatsh. Chem. **106**, 887 [1975].
- ⁴ G. SCHEUING und A. HENSLE, Ann. Chem. **440**, 72 [1924].