

SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$ UND $(R_2M-Hg)_n$ ($M=C, Si, Ge, Sn$)

X*. UMSETZUNGEN VON CUMULIERTEN POLAREN DOPPEL- BINDUNGSSYSTEMEN $X=Y=Z$ MIT BIS(TRIMETHYLSILYL)-QUECK- SILBER

GUIDO NEUMANN** und WILHELM P. NEUMANN***

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 20. März 1972)

SUMMARY

$Me_3Si-Hg-SiMe_3$ (I) undergoes an S_N2 reaction with aryl azides with following radical steps, yielding N_2 and N -bissilylanilines. With diphenyl carbodiimides, C,N -bissilylformamidines are formed, which are smoothly hydrolysed to the corresponding free formamidines. Several aryl isocyanates react with (I) yielding mainly N,N' -bissilylurea derivatives and CO, whereas diphenyl ketene is dimerised to the C,O -bissilyl derivative (XII) of the 1,1,4,4-tetraphenyl-2,3-butadione. Only one double bond of CO_2 and CS_2 reacts with (I), forming silyl esters of silyl formic or silyl thioformic acid, respectively, whereas SO_2 forms bissilyl sulfoxylate. For most of these reactions, HMPT is recommended as solvent. Intermediate products and following reactions are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

$Me_3Si-Hg-SiMe_3$ (I) bildet mit Arylaziden in einer S_N2 -Reaktion und radikalischen Folgeschritten N_2 und N -Bissilyl-aniline. Mit Diphenyl-carbodiimiden entsteht C,N -Bissilyl-formamidin, das glatt zum freien Formamidin hydrolysiert wird. Verschiedene Aryl-isocyanate ergeben hauptsächlich N,N' -Bissilyl-harnstoffe und CO, während Diphenylketen zum C,O -bissilylierten Derivat (XII) des 1,1,4,4-Tetraphenyl-butadions-2,3 dimerisiert wird. CO_2 und CS_2 addieren (I) an nur einer Doppelbindung zu Silyl-estern der Silyl-ameisen- bzw. -thioameisen-säure, mit SO_2 entsteht Bissilyl-sulfoxylat. Bei den meisten Umsetzungen bewährt sich HMPT als Lösungsmittel. Zwischenstufen und Folgereaktionen werden diskutiert.

* Für IX. Mitteilung siehe Ref. 2.

** Teil der Ref. 1.

*** Teilweise vorgetragen im Kolloquium des Instituts für petrochem. Prozesse, Akademie der Wissenschaften der SSR Aserbeidschan, Baku-Sumgait, am 1.9. 1971.

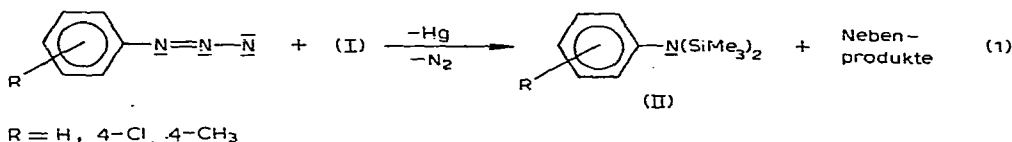
EINLEITUNG

Verbindungen des Typs $R_3M-Hg-MR_3$ ($M = C, Si, Ge, Sn$) haben seit kurzem erhebliche Bedeutung gewonnen, sowohl was ihre Reaktionsmechanismen wie auch ihre präparative Anwendung betrifft²⁻⁶. Wir sind an Möglichkeiten, solche Verbindungen an Mehrfachbindungssysteme zu addieren, interessiert. So haben wir uns mit der reduktiven Silylierung von Azoverbindungen und Stickstoff-heterocyclen⁷, sowie mit Umsetzungen von Carbonylverbindungen verschiedener Typen^{2,7a} befasst. Im folgenden berichten wir über Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $(CH_3)_3Si-Hg-Si(CH_3)_3$ (I) mit verschiedenen Systemen von cumulierten polaren Doppelbindungen $X=Y=Z$, wobei X und Z identisch oder nichtidentisch sein können, ferner häufig Alkyl- oder Aryl-reste als weitere Substituenten enthalten.

ERGEBNISSE

(1) Aromatische Azide

Lässt man (I) in Benzol auf aromatische Azide einwirken, so wird bereits bei Raumtemperatur schwach exotherm Stickstoff entwickelt (quantitativ beim Erwärmen). Als Hauptprodukt, zu etwa 80%, entsteht das entsprechende Bissilylanilin (II), Gl. (1) (über Charakterisierung und Eigenschaften siehe Tabelle 2).



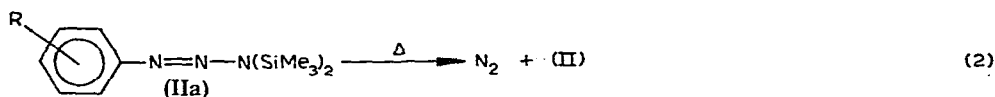
Während der Reaktion lassen sich anhand von ESR-Messungen freie Radikale unterschiedlicher Stabilität nachweisen. Wegen der kurzen Lebensdauer und Überlagerung war eine Deutung der Spektren noch nicht möglich. Jedoch kann das Anion des Hauptproduktes (II)⁸ ausgeschlossen werden.

Kinetische Messungen anhand der Stickstoffentwicklung aus verdünnten Reaktionslösungen bei 60° ergeben deutliche Einflüsse der Substituenten am Phenylkern, siehe Abb. 1.

Die Auswertung (zur Berechnung siehe Versuchsteil und Ref. 9) ergibt, dass eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt. Bezieht man sich auf die σ_p^+ -Werte der Substituenten¹⁰, so folgt ein ρ -Wert von +1.385. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht also in einem nucleophilen Angriff von (I) auf das aromatische Azid, es liegt demnach ein S_N2 -Mechanismus vor.

Im einzelnen errechnen wir folgende Halbumsatz-Zeiten ($t_{\frac{1}{2}}$) und Geschwindigkeitskonstanten K für die Arylazide $4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ bei 60.0° nach Gl. (1) ($c =$ je 0.1 M, in Benzol): (a) 4-R=Cl ; $t_{\frac{1}{2}} = 1.9$ Min; $K = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$; (b) 4-R=H ; $t_{\frac{1}{2}} = 3.4$ Min; $K = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$; (c) 4-R=CH_3 ; $t_{\frac{1}{2}} = 7.1$ Min; $K = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Das in Gl. (1) zu erwartende Primärprodukt ist nicht fassbar. Es spaltet sehr rasch, offenbar radikalisch (siehe die erwähnten ESR-Signale) Stickstoff ab. Möglicherweise entsteht zunächst 1-Phenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-triazen (IIa). Von diesem ist bekannt¹¹, dass es oberhalb 0° unter N_2 -Abspaltung in (II) übergeht, Gl. (2):



Andererseits könnte durch 1,3-Addition von (I) an das Arylazid 1-Phenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-triazen entstehen, das möglicherweise mit dem Isomeren (IIa) über einen cyclischen Übergangszustand im Gleichgewicht steht. Analoge 1,3-Wanderungen von Silyl- und Stannyl-resten wurden bei anderen Triazenen beobachtet^{12,13}. Im übrigen sei auf die umfangreiche Literatur über Spaltungsreaktionen bei Aryltriazenen verwiesen¹³. Jedenfalls erscheint uns eine Klärung der schnellen Folgeschritte erst möglich, wenn von den Zwischenstufen auswertbare ESR-Spektren vorliegen.

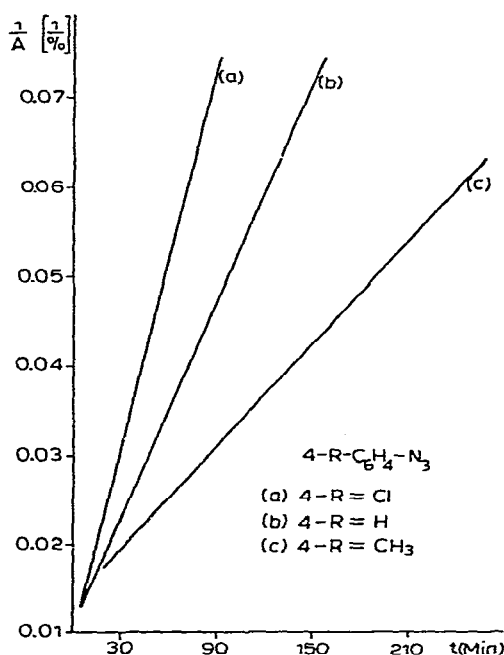
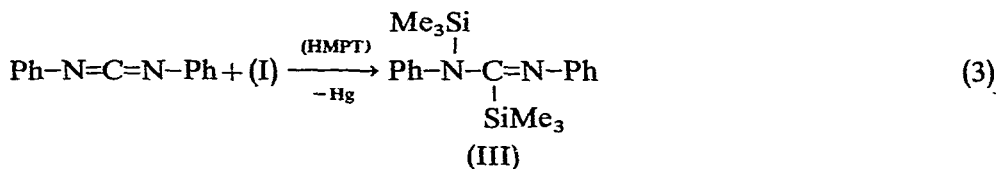


Fig. 1. N_2 -Entwicklung gemäss Gl. 1 aus Aziden $4-R-C_6H_4-N_3$ bei 60° . Einzelheiten im Versuchsteil.

(2) Carbodiimide

Während ein Carbodiimid mit gesättigten Resten, Dicyclohexyl-carbodiimid, selbst in HMPT nicht mit (I) reagiert, setzt sich Diphenyl-carbodiimid unter gleichen Bedingungen leicht um, Gl. (3):



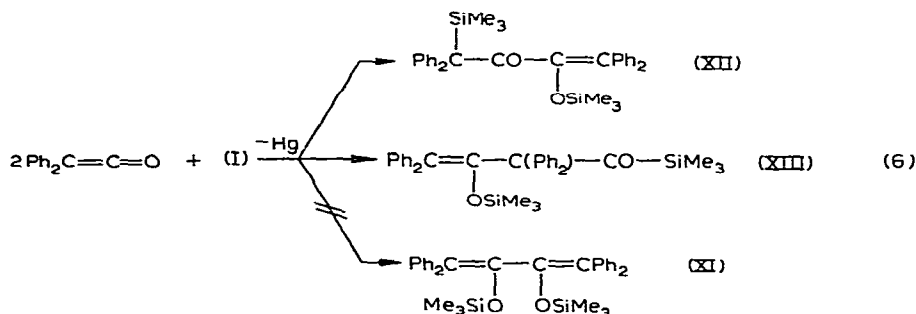
muss deshalb angenommen werden. Für dessen Reaktion mit dem 2. Mol Isocyanat wird eine cyclischer 6-Zentren-Übergangszustand in Betracht gezogen (VII), aus dem unter Hg- und CO-Eliminierung das Reaktionsprodukt (V) entsteht. Die isolierte Menge beträgt 60% der Theorie. Der Bissilyl-Harnstoff geht schon mit Methanol leicht in den freien Harnstoff (VIII) über.

Verschiedene Nebenreaktionen sind zu beachten. Einmal reagiert das Produkt (V) selbst langsam mit weiterem Arylisocyanat, wobei offensichtlich das Bissilyl-triphenyl-biuret (IX) entsteht. Jedenfalls konnten wir im Destillationsrückstand nach Hydrolyse das freie N,N',N'' -triphenyl-biuret (X) nachweisen. Ausserdem ist bekannt, dass Isocyanate durch katalytische Wirkung von HMPT in Carbodiimide und CO_2 übergehen können¹⁴⁻¹⁶. Auch wir stellten beim Erhitzen von Phenylisocyanat in HMPT die Bildung von Carbodiimid fest (IR-Absorption bei 2140 cm^{-1}). Da sowohl das Diimid wie auch CO_2 mit (I) reagieren, müssen hieraus Nebenprodukte entstehen. Die katalytische Bildung von dimerem Isocyanat und von Isocyanursäurederivaten konnte spektroskopisch ausgeschlossen werden. Zugewetztes dimeres Phenylisocyanat wird sogar im Reaktionsmedium zum monomeren umgewandelt, das dann normal weiter reagiert. Gleichung (5) stellt den bisher durchschaubaren Teil des Geschehens zusammen ($L = \text{HMPT}$) (siehe Schema 1).

Über die analogen Reaktionen der übrigen genannten Aryl-isocyanate siehe im Versuchsteil, insbesondere Tabelle 3.

(4) Diphenylketen

Während Dimethyl- und Phenyl-methyl-keten mit (I) nicht reagierten*, sondern in bekannter Weise dimerisierten, fanden wir beim Diphenylketen eine unerwartete Umsetzung mit (I) im Mol-Verhältnis 2/1 schon in benzolischer Lösung, rasch beim Erhitzen auf 80° , Gl. (6):

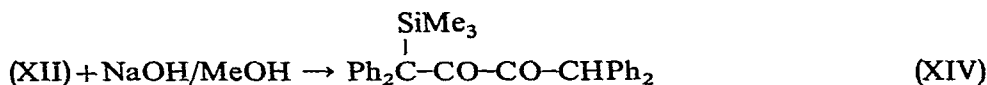


Da nur Diphenylketen reagiert, dessen cumuliertes Bindungssystem infolge des -M-Effektes der Phenylkerne an Elektronen verarmt ist, bestimmt offenbar auch hier ein nucleophiler Angriff von (I) auf das Keten die Reaktion. Demnach sollten andere Ketene mit elektronenziehenden Substituenten ebenfalls einer solchen Umsetzung zugänglich sein, vielleicht auch Dichlorketen.

* Versuche mit (I), dargestellt aus dest. Hg, stehen allerdings noch aus. Ein solches Präparat ist in der Regel deutlich reaktiver, siehe Ref. 2.

Das zunächst erwartete Reaktionsprodukt (XI) kann ausgeschlossen werden, da das NMR-Spektrum zwei deutlich verschieden gebundene Silyl-gruppen nachweist. Alkalische Hydrolyse in wässrigem Methanol spaltet nur eine Silylgruppe ab.

Nach allen zugänglichen Analysendaten kommen für das Produkt die beiden isomeren Strukturen (XII) und (XIII)* in Frage. Eine Entscheidung sollte die Untersuchung der nach Abspaltung der leichter hydrolysierbaren Silylgruppe erhaltenen Substanz ergeben. Hierfür müsste Formel (XIV) oder (XV) zutreffen:



Kalottenmodelle der Moleküle zeigen starke, jedoch in beiden Fällen vergleichbare sterische Hinderungen durch die raumfüllenden Gruppen. Offenbar aus diesem Grund gelang auch eine Kondensation mit *o*-Phenylendiamin, die mit XIV zum substituierten Chinoxalin führen sollte¹⁷, nicht. Eine hydrolytische Abspaltung der Silylgruppe im sauren Medium oder durch Photolyse (sowohl α - wie auch β -Silylketone sind relativ leicht hydrolysierbar¹⁸), gelang ebenfalls nicht.

Jedoch erlaubt die IR-Spektroskopie einen Rückschluss auf die Struktur, siehe Tabelle 1. Dort sind die für beide Strukturen zu erwartenden IR-Absorptionen den tatsächlich beobachteten gegenübergestellt. Danach müsste (XV) im Bereich

TABELLE 1

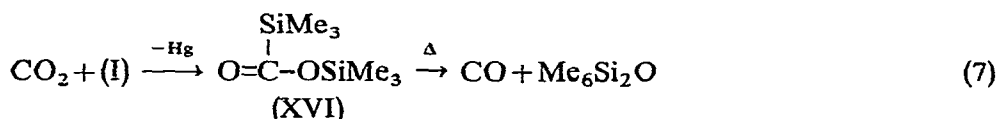
		Lit. Werte (cm ⁻¹)	beob. IR-Bande (cm ⁻¹) (Int.)
(XII)	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\overset{ }{\text{C}}}{\text{C}}=\text{C}<$	1617–1690 ^{19–22} ,	1635–1639 (vs)
	$\begin{array}{c} >\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \dots \quad \text{O} \end{array}$	1666–1698 ^{18,23}	1659 (m), 1650 (s)
(XIII)	$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\overset{ }{\text{O}}}{\text{C}}-$	1618–1645 ^{18,21,24–26}	siehe XII
	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\overset{ }{\text{C}}}{\text{C}}=\text{C}<$	siehe XII	siehe XII
(XIV)	–CO–CO–	1720 ²⁷	1737 (vs)
(XV)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{C}- \end{array}$	siehe XIII	keine Bande
	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	1715 ²⁷	keine Bande

* Wir danken Herrn Dr. Yu. Baukov, Fakultät für Chemie der Lomonossov-Universität Moskau, für den Hinweis auf diese Alternative und für wertvolle Diskussionen.

$1618-1645\text{ cm}^{-1}$ absorbieren ($-CO-SiMe_3$ -Gruppe). Bei (XV) ist eine Enolisierung und damit eine Erniedrigung der Bindungsordnung dieser Carbonylgruppe nicht möglich, eine starke Absorption wäre zu erwarten. Diese liegt jedoch nicht vor. Das IR-Spektrum spricht also sehr stark für das Vorliegen der Struktur (XIV).

(5) Kohlendioxid

CO_2 reagiert mit (I) nur in HMPT. Dabei entstehen wechselnde Mengen von Kohlenmonoxid und Disiloxan. Erhitzt man das Reaktionsgemisch auf 80° , so entweicht nahezu quantitativ CO. Unter geeigneten Bedingungen lässt sich jedoch das Zwischenprodukt, Trimethylsilyl-ameisensäure-trimethylsilylester (XVI) abdestillieren und einwandfrei identifizieren. Das Geschehen wird also durch Gleichung (7) wiedergegeben:

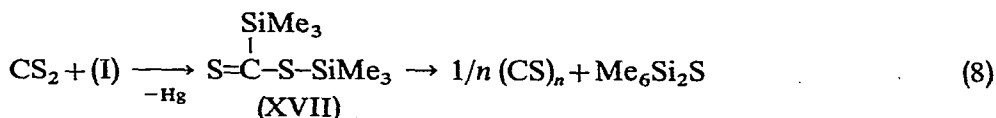


Die thermische Zersetzung der Verbindungsklasse (XVI) ist bekannt²⁸, ferner fand man eine basenkatalysierte Zersetzung²⁹ schon unter milden Bedingungen. Es sei daran erinnert, dass HMPT selbst basische Eigenschaften besitzt.

Reaktion (7) dürfte breiterer Anwendung fähig sein. Im vorliegenden Fall ist eine Ausbeuteverbesserung durch Druckreaktion, andererseits durch rasches Ausfrieren des Produktes zu erwarten.

(6) Schwefelkohlenstoff

CS_2 reagiert mit (I) in Benzol nicht, wohl aber in HMPT, und zwar noch bei -10° exotherm. Das erwartete Produkt (XVII) konnte nicht isoliert werden, es zersetzt sich beim Versuch der Aufarbeitung zu polymerem Kohlenmonosulfid und Disilthian, s. Gl. (8):

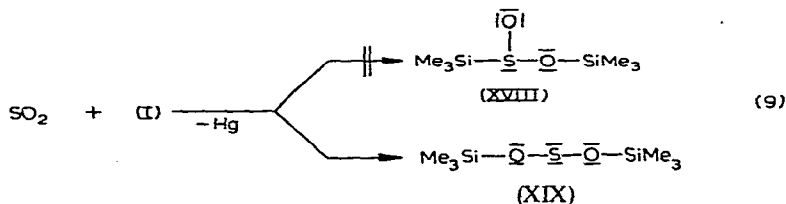


Das Vorliegen von (XVII) darf aber nach spektroskopischen Befunden als gesichert angesehen werden: Die IR-Bande von CS_2 bei 2160 cm^{-1} verschwindet, eine breite und mittelstarke Bande bei 1067 cm^{-1} entsteht ($C=S$ -Valenzschwingung³⁰). Symmetrische $Si-S-C$ -Valenzschwingung bei 627 cm^{-1} ^{31,32}. Die entsprechende asymmetrische Schwingung kann wegen HMPT-Absorption nicht beobachtet werden. Das NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei $\delta = 0.31\text{ ppm}$ (vermutlich Me_3Si-S) und 0.38 ppm (vermutlich Me_3Si-C). Sehr schwache Absorptionen bei 0.23 und 0.32 ppm sind offenbar Nebenprodukten zuzuordnen.

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit von CS_2 im Vergleich zu CO_2 ist bemerkenswert, da die Knüpfung einer $Si-O$ -Bindung energetisch günstiger ist als die einer $Si-S$ -Bindung. Offenbar greift (I) ein leichter polarisierbares, jedoch weniger elektronegatives Atom (S) schneller an als ein stärker elektronegatives, jedoch "hartes" Atom (O).

(7) Schwefeldioxid

SO₂ reagiert mit (I) in Lösung noch bei -20° exotherm. Nach Erwärmen erhält man quantitativ Disiloxan sowie wechselnde Mengen an HgS, Hg und S. Bei tiefer Temperatur lässt sich jedoch das eigentliche Reaktionsprodukt spektroskopisch nachweisen. Zwei Strukturen sind zu erörtern, Gl. (9):



NMR-Spektren des blassgelben Reaktionsproduktes zeigen neben einem während der Messung wachsenden Signal für Disiloxan nur ein weiteres Me₃Si-Signal. Dadurch kann Struktur (XVIII) ausgeschlossen werden, es liegt also Bis(trimethylsilyl)-sulfoxylat (XIX) vor. Dieses zersetzt sich, wie bekannt, oberhalb von -40°. Dabei entsteht neben Siloxan auch SO₂ und kolloidaler Schwefel, der zusammen mit dem aus (I) entstandenen Hg das erwähnte HgS bildet. Unsere Ergebnisse mit der Verbindung (I) sind also zu vergleichen mit denen, die man mit Bis(trimethylsilyl)-diimin erhielt³³.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Über verwendete Apparaturen, Methodik und Darstellung von (I) siehe Ref. 2.

Umsetzung von (I) mit arom. Aziden 4-R-C₆H₄-N₃ (R=H, CH₃, Cl)

Zu 3.47 g (10 mMol) (I) in ca. 1-mol. benzolischer Lösung tropft man 10 mMol des arom. Azids (bei 4-Tolylazid wurde dieses zusammen mit 2 ml Benzol vorgelegt). Nach schwach exothermer Reaktion wurde das RG 1 Stde. auf 80° erhitzt, wobei 97% Hg ausfallen und quantitativ N₂ entsteht. Man trennt vom Hg ab und destilliert fraktionierend (Ausbeuten und Eigenschaften siehe Tabelle 2).

Für die Kinetik werden 1.73 g (5 mMol) (I) in 50 ml Benzol gelöst, mit 5 mMol des Azids versetzt und die N₂-Entwicklung bei 60.0° gemessen. Die reziproken, noch zu erwartenden Gasmengen A[%] sind graphisch gegen die Zeit dargestellt (siehe Fig. 1) (es wurde vorausgesetzt, dass die Konzentration des Azids in gleichem Masse abnimmt wie die von (I). Aus dem Anstieg der Geraden (1/A umgerechnet in 1/Mol) ergeben sich die im Abschnitt 1 genannten Geschw.-Konstanten.

Umsetzung von (I) mit Carbodiimiden

(a) Man versetzt eine Lösung von 1.73 g (5 mMol) (I) in 5 ml HMPT mit 1.03 g (5 mMol) Dicyclohexyl-carbodiimid, wobei die rote Farbe von (I) in HMPT verschwindet, jedoch nach kurzer Zeit wieder auftritt. Man erhitzt das RG bis zur Entfärbung auf 130° (ca. 10 Min.) und trennt die Reaktionslösung vom quantitativ ausgefallenen Hg ab. IR: starke Bande bei 2120 cm⁻¹ (nicht verändertes Carbodiimid), GC: (50 m PPG und 50 m SE 30; T_s = 100°) ausser Me₆Si₂ keine Reaktionsprodukte nachweisbar.

TABELLE 2

UMSETZUNGEN VON (I) MIT AROM. AZIDEN $4-R-C_6H_4-N_3$ IN BENZOL

R	Ausbeuten von (II)	Sdp. (°C/mm)	NMR-Daten (δ (ppm)/Intensitätsverh.)	Charakt. IR-Absorpt. (cm^{-1})
H	79%	96–105/14 ^a farbl. Öl	0.10/15 (Me_3Si - Gruppen von (II)) 0.15/3 (Nebenprodukt) 3.15/0.3 (vermutl. NH) 6.92/5 (arom. CH)	3410 w ($\nu(NH)$) 3070–3030 s (arom. CH) 2955, 2895, 1255, 835 (Me_3Si) 1220 (N–C), 970 (Si–N–Si) 900 (Si–N–C) (vgl. Ref. 34)
CH ₃	72%	100–103/12 farbl. Öl	0.07/18 (Me_3Si - Gruppen von (II)) 0.18/8.7 (Nebenprodukt) 0.22/6.1 (Nebenprodukt) 2.16/6.9 (CH ₃) 3.07/0.9 (vermutl. NH) 6.95/10.9 (arom. CH)	3380 w ($\nu(NH)$) 1218 (N–C) 972 (Si–N–Si) 900 (Si–N–C)
Cl	73%	59/10 ^{–2} blassgelbes Öl	0.05/18 (Me_3Si - Gruppen von (II)) 0.18/7.1 (Nebenprodukt) 3.34/0.4 (vermutl. NH) 6.84/7.0 (arom. CH)	3400 w ($\nu(NH)$) 1220 (N–C) 968 (Si–N–Si) 905 (Si–N–C)

^a Das Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak bei $m/e=237$.

(b) 3.47 g (10 mMol) (I) in 5 ml HMPT werden mit 1.94 g (10 mMol) frisch dest. Diphenylcarbodiimid 3 Stdn. auf 80° erwärmt, Hg fällt quantitativ aus. Die abgetrennte rote Reaktionslösung wird fraktioniert destilliert, man erhält 2.18 g (64%) äusserst hydrolyseempfindliches, gelbgrünes Öl (III). Sdp.: 114–117°/10^{–2} mm.

NMR: zwei Singulets (Me_3Si -Gruppen), $\delta = -0.38$ ppm und 0.19; Int. verh. 1/1; charakt. IR Absorptionen: 1567 s ($\nu(N=C)$), 866 cm^{-1} s ($\nu(Si-N-C)$), vgl. Ref. 34. (Gef. C, 66.71; H, 8.49. $C_{19}H_{28}N_2Si_2$: Ber. C, 67.00; H, 8.29%.)

1.76 g (5.17 mMol) (III) reagieren mit 2 ml MeOH unter Erwärmung, wobei farbl. Kristalle ausfallen. Aus Benzol erhält man 0.64 g (63%) (IV). Schmp.: 138–139° (ident. mit Literaturwerten). (Gef. C, 79.78 H, 6.09. $C_{13}H_{12}N_2$: Ber. C 79.56 H 6.16%.)

Umsetzung von (I) mit Aryl-isocyanaten

(a) Erwärmt man ein Gemisch von 3.47 g (10 mMol) (I) und 2.70 g (20 mMol) PhNCS in ca. 10 ml Benzol 3 Stdn. auf 80°, so scheidet sich nur eine Spur Hg ab. Führt man die Reaktion in HMPT bei 80–90° aus, so sind nach 5 Stdn. zwar 90% Hg ausgefallen, mittels GC (50 m SE 30; $T_s = 50-150^\circ$) können aber ausser Me_6Si_2 keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. IR: unverändertes PhNCS.

(b) 3.47 g (10 mMol) (I) in 8 ml HMPT werden mit 2.38 g (20 mMol) frisch dest. PhNCO 2 Stdn. auf 80–90° erhitzt, wobei 136.8 Nml CO (61%) entstehen und 1.93 g (96.5%) Hg ausfallen. NMR: neben dem Hauptprodukt (V) liegen 14% (III) vor. Man trennt vom Hg und fraktioniert. Sdp.: 110–112°/5·10^{–2} mm 2.28 g (64%) farbl. bis blassgelbes, äusserst hydrolyseempfindliches Öl, das zu farbl. Kristallen

TABELLE 3

UMSETZUNGEN VON (I) MIT AROM. ISOCYANATEN R-NCO IN HMPT BEI 80°

N,N'-Diaryl-N,N'-disilyl-harnstoffe (analog zu (V))				Hydrolyseprodukte, N,N'-Diaryl-harnstoffe (analog zu (VIII))			
R	Ausbeute/CO (%) Sdp. (°C/mm)	NMR Daten (Lösungsmittel/ δ (ppm)/Int. Verh.)	Charakt. IR Absorpt. (cm ⁻¹)	Ausbeute (%)	Eigen- schaften	Analyse Gef. (Ber.) (%)	Brutto-Formel
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	45/57	CCl ₄ / 0.09/9 (Me ₃ Si)	1627 vs (ν(C=O))	70	farbl.		C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O
	blassgelbes Öl ^a 118-122/2·10 ⁻³	2.21/3 (CH ₃) 6.42/4 (arom. CH)	1252 s (δ(SiMe ₃)) 845 vs		Blättchen Schmp. 266 ^{oc}	74.65 6.48 (74.97) (6.71)	
4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	45/64	CCl ₄ / 0.11/9 (Me ₃ Si)	1620 vs (ν(C=O))	84	farbl.		C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃
	gelbes Öl ^a 155-158/3·10 ⁻³	Singl. 1.49/3 (CH ₃) Triplett 4.28/2 (CH ₂) Quartett 7.26/4 (arom. CH) Mult.	1247 s (δ(SiMe ₃)) 847 vs		Prismen Schmp. 223-224 ^{oc}	68.36 6.83 (67.98) (6.71)	
1-Naphthyl-	53/61	Cyclohexan/ 0.12/9 (Me ₃ Si)		54	farbl.		C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O
	honiggelbes Öl ^b 170-175/4·10 ⁻³	Singl. 7.47/6.8 (arom. CH) Mult.			Nadeln Zers. P. 248-286°	80.52 5.03 (80.75) (5.16)	

^a Die Öle kristallisieren beim Stehenlassen. ^b Das Öl färbt sich beim Stehenlassen unter Verharzung rot. ^c Identisch mit Literaturwerten.

erstarrt (III). Rückstand: 1.25 g gelbes Harz. Verbindung (V) in CCl_4 zeigt NMR-spektroskopisch ein Singulett ($SiMe_3$) und ein Multiplett (arom. CH) bei $\delta=0.10$ und 6.68 ppm (Int. verh. 9/5).

IR: 1630 s ($\nu(C=O)$), 1268 s (N-C), 1255 s, 850 cm^{-1} vs ($\delta(SiMe_3)$). Mittels MS findet man den erwarteten Molekülpeak $m/e=356$. Die CH-Analyse ergab infolge der Hydrolyseempfindlichkeit schwankende Werte.

In einer während der Destillation zwischen Vorlage und Ölpumpe befindlichen Kühlfalle (-196°) kann man 0.27 g eines Gemisches aus 94% Me_6Si_2O und 4% Me_6Si_2 isolieren (GC).

(c) Tropft man 20 mMol $PhNCO$ zu einer rasch auf 80° erhitzten Lösung von 10 mMol (I) in 8 ml HMPT, so tritt eine heftige CO-Entwicklung erst nach Zugabe von ca. 1/3 der benötigten Isocyanatmenge ein.

Der analog zu (a) erhaltene Destillationsrückstand wird mit 5 ml MeOH versetzt, kurz am Rückfluss erhitzt, von allen flüchtigen Teilen bei 12 mm befreit und erneut in MeOH gelöst. Mittels DC* (Lfm.: $CHCl_3$ /Aceton, 90/10) kann man neben vier noch unbekannten Produkten als Hauptmenge die Verbindungen (IV) (entstanden aus (III), (VIII) (aus (V)) und (X) (aus IX)) durch Vergleichssubstanzen nachweisen.

(d) Reaktionen mit substituierten Isocyanaten ($R=4-CH_3$, $4-C_2H_5-O-$ und 1-Naphthyl) werden analog zu (b) und (c) durchgeführt. Bedingungen und Eigenschaften der Produkte siehe Tabelle 3.

Hydrolyse der Reaktionsprodukte (analog zu (V))

Aus den Reaktionsprodukten (analog zu (V)) fallen mit 5 ml MeOH stark exotherm freie Harnstoffderivate aus, die, nach Entfernen von MeOH und Me_3SiOMe bei 15 mm, umkristallisiert werden (Ausbeuten und Eigenschaften siehe Tabelle 3).

Umsetzung von (I) mit Ketenen

(a) Zu 0.35 g (5 mMol) Dimethylketen in etwa 8.7-proz. Lösung in Essigester gibt man 1.73 g (5 mMol) (I) in 7.5 ml Essigester, kocht 3 Stdn. am Rückfluss, wobei aus der gelben Lösung 0.15 g Hg ausfallen, destilliert das Lösungsmittel ab und saugt anschliessend bei 10^{-3} mm alle flüchtigen Teile ab, bis nicht umgesetztes (I) zu sublimieren beginnt. In einer zwischen Vorlage und Ölpumpe befindlichen Kühlfalle können 0.21 g (60%) 1,1,3,3-Tetramethylcyclobutadion-2,4 isoliert werden. Farbl. Kristalle, Schmp.: $113-115^\circ$ (ident. mit Literaturwerten).

(b) 1.32 g (10 mMol) Phenylmethylketen werden zusammen mit 1.73 g (5 mMol) (I) in 5 ml Benzol 3 Stdn. am Rückfluss erhitzt, wobei nur eine Spur Hg ausfällt. Man destilliert anschliessend das Lösungsmittel ab und entfernt bei $120^\circ/10^{-3}$ mm alle flüchtigen Bestandteile. Der Rückstand, gereinigt durch Umfällen aus Essigester/MeOH, besteht aus polymerem Phenylmethylketen. Farbl. Pulver; Schmp.: $266-270^\circ$. Ausb. 0.83 g (63% der Theorie). (Gef. C, 81.82, H, 6.49. (C_9H_8O)_x ber. C, 81.79 H, 6.10%).

(c) 6.94 g (20 mMol) (I) in 20 ml Benzol werden mit 7.77 g (40 mMol) frisch dest. Diphenylketen 30 Min. auf 80° erwärmt. Man trennt vom ausgefallenen Hg (99%) ab und entfernt bei 15 mm das Lösungsmittel. Der farbl. kristalline Rückstand

* Polygram-Fertigfolien SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey & Nagel.

(XII) wird aus Ligroin umkristallisiert, Schmp.: 122–123°. Ausbeute: 9.9 g = 93% d. Th. NMR (ppm) in C_6D_6 : 2 Singulets (Me_3Si -Gruppen) – 0.11 und 0.09; Multiplett (arom. CH) 7.28; Int. verh. 9/9/20. MS: Molekülpeak bei $m/e = 534$. (Gef. C, 75.97; H, 7.13. $C_{34}H_{38}O_2Si_2$ ber. C, 76.35; H, 7.16%).

Man rührt 4.5 g (8.4 mMol) (XII) mit 5 ml MeOH und 1 ml konz. NaOH, neutralisiert mit konz. HCl und entfernt bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm alles Flüchtige. Man nimmt den Rückstand in heissem Ligroin auf, filtriert die Lösung und engt ein, wobei (XIV) ausfällt. Farbl. Prismen (aus Ligroin oder wenig MeOH): Schmp.: 110–111°. NMR (ppm) in CCl_4 : Singulett – 0.21 (Me_3Si), Singulett 5.31 (CH) und Multiplett 7.68 (arom. CH); Int. verh. 9/1/20. MS: Molekülpeak bei $m/e = 462$; Basispeak $m/e = 268$ (Molekül minus $Ph_2C=C=O$). (Gef. C, 80.86; H, 6.36. $C_{31}H_{30}O_2Si$ ber. C, 80.48; H, 6.54%).

0.64 g (1.38 mMol) (XIV) werden in 2 ml mit HCl-Gas gesättigtem MeOH 1 Stde. am Rückfluss erhitzt. NMR: keine Veränderung der Ausgangsverbindung.

0.52 g (1.1 mMol) (XIV) werden mit 0.24 g (2.2 mMol) *o*-Phenylendiamin in 2 ml abs. EtOH 48 Stdn. am Rückfluss erhitzt. IR: unveränderte Intensität der Carbonylbande, also keine Kondensationsreaktion.

0.68 g (1.5 mMol) (XIV) in 3 ml Benzol werden mit 0.51 g (1.5 mMol) (I) in ca. 1-mol. benzolischer Lösung versetzt und 6 Stdn. am Rückfluss erhitzt, wobei sich eine Spur Hg abscheidet. IR: unveränderte Intensität der C=O-Bande, keine neue Absorption im Bereich $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Ref. 2) dort Gl. (7)).

0.2 g (0.4 mMol) (XIV) in 2 ml MeOH (Uvasol) werden 24 Stdn. in einem Quarzkölbchen mit einer Tageslichtlampe (Philips HPL-N 125 W) bestrahlt. Die Lösung hat sich danach blassgelb gefärbt, jedoch können mittels NMR keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Umsetzung von (I) mit CO_2

(a) In 3.47 g (10 mMol) (I) in 5 ml HMPT leitet man bei 20° 72 Stdn. langsam CO_2 , über konz. H_2SO_4 getrocknet, ein. Überschüssiges CO_2 und entstehendes CO leitet man in eine mit 40-proz. KOH gefüllte Gasbürette von unten herein. Nach Ende der Reaktion ist die Lösung hellgrün, Hg quantitativ ausgefallen und 28 ml (12.5%) CO sind entstanden (GC: 2 m Molekularsieb 4 Å; $T_s = 50^\circ$). NMR: neben einer Spur Me_6Si_2O zwei Singulets bei 0.23 ppm (Me_3Si-O) und 0.20 ppm (Me_3Si-C). Int. verh. 1/1. Erhitzt man das RG, so entwickeln sich bei 80–90° nochmals 177 Nml (79%) CO. Durch Destillation i. Vak. erhält man das Lösungsmittel zurück. Es enthält 4.25 mMol (42.5%) Me_6Si_2O .

(b) Führt man den Versuch $CO_2/(I)$ in HMPT bei 40° durch, so ist die Reaktion nach 5.5 Stdn. beendet, es sind 116 Nml CO (52%) entstanden. Die vom Hg abgetrennte Lösung wird sogleich bei $5 \cdot 10^{-4}$ mm destilliert. In einer zwischen Vorlage und Ölpumpe befindlichen Kühlfalle (-196°) isoliert man 1.05 g (54.2%) einer farbl., leicht flüchtigen Flüssigkeit (XVI), verunreinigt durch Spuren von Me_6Si_2O . (Destillation bei 760 mm blieb erfolglos, da sich (XVI) oberhalb 80° zersetzt). Identifizierung durch NMR und charakt. IR-Absorptionen: 2965 vs, 2910 s, 1424 vs (aliph. CH der $SiMe_3$ -Gruppen), 1667 vs ($\nu(C=O)$); 1255 s, 855 vs ($\delta(SiMe_3)$), 1160 cm^{-1} s ($\nu(Si-O-C)$). MS: Molekülpeak $m/e = 190$. (Gef. C, 42.85; H, 9.36. $C_7H_{18}O_2Si_2$ ber. C, 44.16; H, 9.53%). (Schwankende CH-Analysenwerte, vermutlich wegen der hohen Flüchtigkeit der Substanz).

Umsetzung von (I) mit CS₂

6.94 g (20 mMol) (I) in 10 ml HMPT werden bei -10° tropfenweise mit 0.93 g (20 mMol) CS₂ versetzt. Danach ist Hg quantitativ ausgefallen, die Lösung hat sich karminrot gefärbt (beim Stehen wird das Gemisch schwarz). NMR 40° in HMPT/Toluol; (ppm): vier Singulettts bei 0.31, 0.38, 0.23, 0.31, Intensitätsverhältnis 1/1/0.1/0.1. Lässt man die NMR-Probe 3 Stdn. bei 20° stehen, findet man nur noch ein Singulett bei 0.31 ppm (durch Zumischen einer Vergleichsprobe als Me₆Si₂S identifiziert). Fraktioniert man das RG, erhält man bei Sdp.: $62-63^\circ/12$ mm ein farbl. Öl, dessen IR-Spektrum und Eigenschaften mit Ref. 35 identisch sind. Ausbeute: 2.0 g = 56%. (Gef. C, 39.98; H, 9.90. C₆H₁₈SSi₂ ber. C, 40.40; H, 10.17%). Das bei $120-122^\circ/12$ mm übergehende HMPT enthält (NMR) noch 18% an Me₆Si₂S. Der Rückstand ist ein schwarzes Harz, in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Umsetzung von (I) mit SO₂

In 3.47 g (10 mMol) (I) in 10 ml Cyclohexan leitet man ca. 30 Min. bei 0° langsam über konz. H₂SO₄ getrocknetes SO₂ ein. Die Reaktionslösung wird fast farblos. Um die Mengen an ausgefallenem Hg, HgS und S bestimmen zu können, wird die stark gerührte Reaktionslösung vom schwereren Hg abgetrennt und zusammen mit dem HgS und S über eine mit einem Kühlmantel (0°) versehene Argon-Nutsche abfiltriert. 1.2 g Hg (60%); 0.82 g HgS (36%); 0.04 g S (13%). Die fast farb. Lösung zeigt NMR-spektroskopisch (37°) neben dem Peak für Me₆Si₂O nur noch ein Singulett bei 0.28 ppm, (XIX). Nach 20 Min. ist nur noch das Signal für Me₆Si₂O (0.06 ppm) vorhanden, und kolloidaler Schwefel wurde abgeschieden. Destilliert man die Reaktionslösung, so erhält man bei Sdp.: $79-81^\circ$ 6.59 g farbl. Flüssigkeit, die laut NMR neben dem Lsgm. 51.7% Me₆Si₂O (bezogen auf eingesetzte Silyl-gruppen) enthält. Durch Absaugen aller bei 15 mm flüchtigen Teile können in einer Kühlfalle weitere 37.7% Me₆Si₂O isoliert werden. Der Rückstand: 0.08 g (25%) Schwefel.

DANK

Herrn Dozent Dr. Yu. Baukov, Fakultät für Chemie der Lomonossov-Universität, Moskau, danken wir für den Hinweis auf die Strukturmöglichkeit (XIII) und für wertvolle Diskussion, Fräulein Erika Rolle für geschickte experimentelle Mitarbeit, wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Hilfe in Form von GC-, IR-, NMR-, ESR-, MS- und Elementar-Analysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen bzw. wertvolle Chemikalien.

Der IDC, Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie, Frankfurt (Main), sind wir dankbar für grosszügige Hilfe in Form von zwei Literatur-Recherchen.

LITERATUR

- 1 G. Neumann, Teil der *Dissertation*, Universität Dortmund, 1971.
- 2 G. Neumann und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 277. Dort frühere Zitate.
- 3 G. A. Razuvaev und N. S. Vyazankin, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 353. G. A. Razuvaev, N. S. Vyazankin und O. A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1971) 205; *Z. Chem.*, 11 (1971) 53. Dort weitere Literatur.
- 4 A. G. Beaumont, C. Eaborn und R. A. Jackson, *J. Chem. Soc., B*, (1970) 1624.
- 5 S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson und R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 59.

- 6 C. Eaborn, R. A. Jackson und M. T. Rahman, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 7. Dort weitere Literatur.
- 7 H. P. Becker und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P3; *ibid.*, 37 (1972) 57.
- 7a W. P. Neumann und G. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C59.
- 8 F. Gerson, U. Krynitz und H. Bock, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 786.
- 9 A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen Homogener Chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964, S. 13–15.
- 10 *Organikum*; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1971, S. 167, 10. Aufl.
- 11 N. Wiberg und W. Ch. Joo, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 1234.
- 12 F. E. Brinckman, H. S. Haiss und R. A. Robb, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 936.
- 13 J. Hollaender und W. P. Neumann, *Chem. Ber.*, 105 (1972), im Druck.
- 14 H. Normant, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1029.
- 15 J. J. Monagle, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3851.
- 16 T. Takoaka, *J. Soc. Org. Syn. Chem. Jap.*, 24 (1966) 412.
- 17 F. Klages, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Bd. I, 1, De Gruyter Verlag, Berlin, 1959, S. 462.
- 18 A. G. Brook, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 95.
- 19 H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 20 E. Frainnet und J. Caussé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7 (1968) 3034.
- 21 V. Ponomarev und S. A. Lebedev, *Z. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 939.
- 22 Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko, A. S. Kostyuk und I. F. Lutsenko, *Z. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 467.
- 23 G. J. D. Peddle, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 115.
- 24 A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones und N. R. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 431.
- 25 A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwartz und C. M. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5102.
- 26 E. J. Corey, D. Seebach und R. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 434.
- 27 K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Nankodo Company Ltd., Tokyo, 1962, S. 42.
- 28 A. G. Brook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4827.
- 29 A. G. Brook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2322.
- 30 L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1966, S. 266–267.
- 31 E. W. Abel, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4406.
- 32 K. A. Hooton und A. L. Allred, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 671.
- 33 N. Wiberg, W.-C. Joo, G. Schwenk, W. Uhlenbrock und M. Veith, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 379.
- 34 U. Wannagat, C. Krüger und H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 314 (1962) 80.
- 35 H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.*, (1957) 1088. Dort weitere Zitate.

J. Organometal. Chem., 42 (1972)