

JOM 23788

Zur Reaktivität aminosubstituierter Disilane und Germylsilane gegenüber Trifluormethansulfonsäure

Wolfram Uhlig*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach 8, D-06099 Halle / Saale (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. März 1993)

Abstract

Aminosubstituted disilanes and germylsilanes react with trifluoromethanesulfonic acid under formation of the corresponding oligomeric triflate derivatives. The displacement of an amino group progresses significantly faster than the substitution of a phenyl group at the silicon atom. For that reason the exchange of amino substituents often leads to other products than the exchange of a phenyl group. The oligomeric structures are characterised by ^{29}Si NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Aminosubstituierte Disilane und Germylsilane reagieren mit Trifluormethansulfonsäure unter Bildung der entsprechenden oligomeren Triflatderivate. Der Austausch einer Aminogruppe am Silicium erfolgt signifikant schneller als die Substitution einer Phenylgruppe. Aus diesem Grund führt der Austausch von Aminogruppen häufig zu anderen Reaktionsprodukten als die Substitution einer Phenylgruppe. Die Oligomerstrukturen werden durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

1. Einleitung

Oligosilane sowie auch Germylsilane haben in den vergangenen Jahren Interesse als vielseitig einsetzbare Synthesebausteine gefunden [1]. Wie in früheren Arbeiten [2–6] gezeigt wurde, lassen sich ihre Phenyl-derivate mit Trifluormethansulfonsäure unter Bildung oligomerer Silyl- beziehungsweise Germyltriflate leicht funktionalisieren. Für die Geschwindigkeit der Spaltung von Phenyl–E-Bindungen (E = Si, Ge) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gelten die folgenden Abstufungen [7]:

1. Entsprechend der Größe ihrer Bindungsenergien wird die Germanium–Kohlenstoff-Bindung vor der Silicium–Kohlenstoff-Bindung gespalten.

2. Besitzen die weiteren Substituenten am Silicium eine elektronenziehende Wirkung, so wird die Spaltung der Phenyl–Si-Bindung verlangsamt. Elektronen-drückende Substituenten beschleunigen sie hingegen in signifikanter Weise.

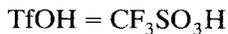
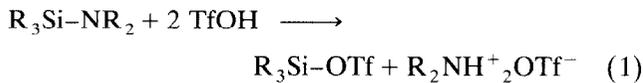
Entsprechend diesen Kriterien erfolgt die Funktionalisierung der Oligomeratome in einer feststehenden

Reihenfolge. Phenylierte Disilane werden sukzessive an beiden Siliciumatomen monofunktionalisiert [8]. Germylsilane unterliegen primär einer Phenylgruppen-
abspaltung am Germanium. Erst in einem zweiten Reaktionsschritt ist die Einführung einer Triflatgruppe am Silicium möglich. Sollen diese Substitutionsregeln durchbrochen werden, ist dies nur durch den Einsatz einer besseren Abgangsgruppe als dem Phenylsubstituenten erreichbar. Neben der Allyl- [9] sollte hierfür vorrangig die Aminogruppe geeignet sein. Erste Ergebnisse zu dieser Problematik sollen im folgenden vorgestellt werden.

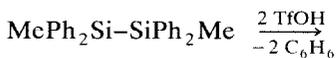
2. Ergebnisse und Diskussion

Die Silicium–Stickstoff-Bindung wird mittels Trifluormethansulfonsäure nach Gl. (1) unter Bildung des entsprechenden Silyltriflats und eines Ammoniumsalzes gespalten. Der Einsatz der Säure erfolgt dabei im stöchiometrischen Verhältnis 2/1. Diese Reaktion läuft gegenüber der Phenyl–Si-Bindungsspaltung

bevorzugt ab und gestattet nunmehr die Veränderung der Reaktivität von Disilanen oder Germysilanen gegenüber $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.



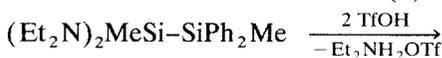
An einigen Beispielen soll die Reaktivitätsumkehr vorgestellt werden. 1,1-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**1**) reagiert mit TfOH im stöchiometrischen Verhältnis 2/1 zum 1,2-bis-triflatsubstituierten Disilan **2** nach Gl. (2). Setzt man hingegen 1,1-Diamino-1,2-dimethyl-2,2-diphenyldisilan (**3**) ein, so erfolgt stufenweise eine zweifache Umsetzung am aminosubstituierten Siliciumatom und es resultiert das 1,1-bis-triflatsubstituierte Disilan **5** nach Gl. (3). Eine einfache Synthese für **3**, über die in Kürze an anderer Stelle näher berichtet wird, ist in Gl. (4) angegeben.



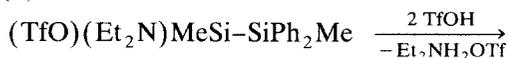
(1)



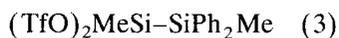
(2)



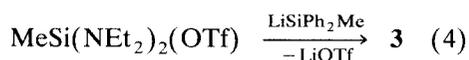
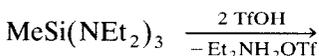
(3)



(4)

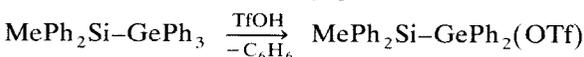


(5)



(6)

Auch bei der Umsetzung von Germysilanen läßt sich durch die Einführung einer Aminofunktion eine Veränderung der Reaktivität erzielen. Während 1-Methyl-pentaphenyl-germysilan **7** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unter Spaltung einer Phenyl-Germanium-Bindung nach Gl. (5) reagiert, wird aus dem aminosubstituierten Germysilan **8** das am Siliciumatom funktionalisierte Derivat **11** nach Gl. (6) erhalten. Eine effektive Synthesevariante für **8** ist in Gl. (7) angegeben.



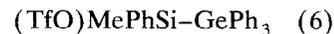
(7)

(10)

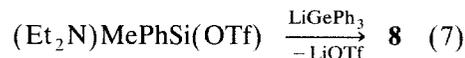
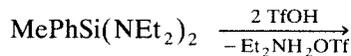
(5)



(8)

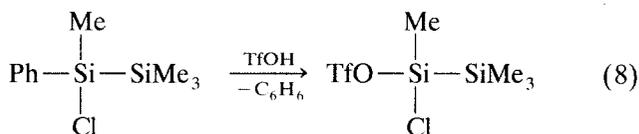


(11)



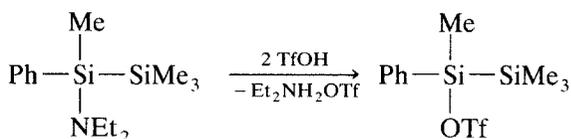
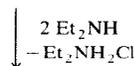
(9)

Ein weiteres Beispiel soll zeigen, daß auch die Substitutionsfolge an einem Siliciumatom durch die Einführung einer Aminofunktion verändert werden kann. Die Spaltung einer Bindung Si-X erfolgt nach Untersuchungen von Bassindale [10] sowie eigenen Arbeiten [11] in der Reihenfolge (X =) α -Naphthyl > Phenyl > Cl > H > Me, Et, ^tBu. Danach wird in 1-Chlor-1-phenyl-1,2,2,2-tetrametyldisilan (**12**) bei der Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure die Phenylgruppe substituiert. Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion hingegen, wenn die Chlorfunktion in **12** zunächst mit Diethylamin in eine Aminosilylfunktion umgewandelt wird. Die Reaktivitätsverhältnisse kehren sich um. Der Angriff der Trifluormethansulfonsäure erfolgt nunmehr auf die Aminogruppe, während die Phenyl-Silicium-Bindung unbeeinflusst bleibt. Formal betrachtet, kommt es zu einem Austausch der Chlorfunktion von **12** gegen die Triflatgruppe. Die beiden unterschiedlichen Substitutionsreaktionen von **12** mit Trifluormethansulfonsäure zu den Disilanen **14** und **15** sind in Gl. (8) gegenüber gestellt.



(12)

(14)



(13)

(15)

Die angeführten Beispiele belegen, daß sich durch Einführung der Aminogruppe am Silicium interessante Möglichkeiten zur Synthese neuer oligomer Silyltriflate ergeben. Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, daß Substitutionsmuster erzielt werden können,

die entsprechend den Regeln für die Protodesilylierung von Phenylsilanen nicht zu erreichen sind. Alle Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert. Die Einzeldaten sind in Tab. 1 enthalten.

Orientierende Umsetzungen von aminosubstituierten Polysilanen, Polysilylalkinen und Polycarbosilanen mit Trifluormethansulfonsäure zeigen, daß sich das vorgestellte Syntheseprinzip auch zur Darstellung neuartiger, funktioneller Polymere auf Siliciumbasis eignet. Über diese Untersuchungen wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Trifluormethansulfonsäure ist sehr hygroskopisch. Sie sollte daher vor dem Einsatz unter Argon destilliert und anschließend unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Andernfalls ist eine Siloxanbildung als Nebenreaktion bei der Umsetzung mit Aminosilanen unvermeidlich.

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von Phenyl-E-Bindungen ($E = Si, Ge$) mit CF_3SO_3H

0.01 mol des Disilans oder Germysilans werden in 100 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C tropft man die stöchiometrische Menge CF_3SO_3H unter Rühren zu. Die Reaktion ist nach 15 min quantitativ abgelaufen. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen belegen eine Ausbeute von über 95%. Eine Destillation der Triflatderivate ist teilweise möglich (s. Tab. 1). Folgumsetzungen sollten jedoch nach NMR-Kontrolle des Reaktionsproduktes ohne Aufarbeitung durchgeführt werden.

3.2. Allgemeine Vorschrift zur Spaltung eines Aminosilans mittels CF_3SO_3H

0.01 mol des Aminosilans werden in 100 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C werden unter Rühren 0.02 mol CF_3SO_3H innerhalb von 15 min zugesetzt. Das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure fällt quantitativ aus. In Abhängigkeit von den Substituenten R am Stickstoff fällt es als Feststoff ($R = Me, Et$) oder als

TABELLE 1. NMR-spektroskopische (δ (ppm)) und analytische Daten der Verbindungen 2–6, 9–11, 14, 15

Verbindung	$\delta(^{29}Si)^a$	$\delta(^1H)^b$ MeSi	Kp. (°C/Torr)	Gef. (ber.) (%)	
				C	H
(MePhSiOTf) ₂ (2) ^c	+ 29.3; + 30.1	0.54; 0.57	– ^d	35.48 (35.69)	3.14 (2.97)
(Et ₂ N) ₂ MeSi–SiPh ₂ Me (3)	– 21.6; – 24.8	0.20; 0.44 1.11 (CH ₃ C) 2.99 (CH ₂ N)	143–145/0.01	68.43 (68.74)	9.11 (9.37)
(TfO)(Et ₂ N)MeSi–SiPh ₂ Me (4)	– 6.1; – 23.6	0.51; 0.49 1.15 (CH ₃ C) 3.25 (CH ₂ N)	– ^d	49.17 (49.44)	5.83 (5.64)
(TfO) ₂ MeSi–SiPh ₂ Me (5)	– 9.5; – 24.8	0.78; 0.50	– ^d	35.84 (35.69)	3.20 (2.97)
(Et ₂ N) ₂ MeSi(OTf) (6) ^f	– 13.8	0.36 1.17 (CH ₃ C) 3.31 (CH ₂ N)	96– 98/2 ^e	35.55 (35.72)	7.01 (6.84)
(Et ₂ N)MePhSi(OTf) (9) ^g	– 1.3	0.71 1.16 (CH ₃ C) 3.27 (CH ₂ N)	108–111/1 ^e	41.98 (42.24)	5.05 (5.28)
MePh ₂ Si–GePh ₂ (OTf) (10)	– 21.7	0.49	164–166/0.005	54.23 (54.50)	3.78 (4.01)
(TfO)MePhSi–GePh ₃ (11)	+ 29.0	0.57	157–159/0.002	54.78 (54.50)	4.23 (4.01)
(TfO)MeClSi–SiMe ₃ (14)	– 8.3; – 17.7	0.76; 0.09	76– 78/0.005	20.34 (19.97)	4.19 (3.99)
(TfO)MePhSi–SiMe ₃ (15)	+ 30.4; – 16.5	0.62; 0.06	86– 88/0.01	38.78 (38.59)	5.21 (4.97)

^a Lsgm. CDCl₃; Verschiebungswerte triflatsubstituierter Si-Atome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration bis zu 5 ppm.

^b Lsgm. CDCl₃; Verschiebungswerte für MeSi werden in der links angegebenen Reihenfolge angegeben.

^c Verdopplung aller Signale durch Diastereomerenbildung.

^d Zersetzungserscheinungen beim Versuch der Destillation.

^e Destillation möglich, beim Einsatz des Produkts für Folgereaktionen jedoch nicht erforderlich.

^f $\delta(^{13}C)$ (ppm, CDCl₃): 6.3 (MeSi); 15.6 (CH₃C); 44.2 (CH₂N); 119.3 ($^1J(CF) = 315$ Hz, CF₃).

^g $\delta(^{13}C)$ (ppm, CDCl₃): 4.4 (MeSi); 13.8 (CH₃C); 41.4 (CH₂N); 118.6 ($^1J(CF) = 313$ Hz, CF₃); 125.6–136.4 (Ph).

hellgelbes Öl ($R = ^iPr$) an. Das Salz wird abfiltriert oder abdekantiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum resultiert das Silyltriflat als hellgelbes Öl. Enthält die Verbindung noch weitere Aminogruppen, so sind bei der Destillation Zersetzungserscheinungen nicht zu vermeiden. Für Folgeumsetzungen empfiehlt es sich daher, auf die destillative Aufarbeitung des Produktes zu verzichten.

3.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von aminosubstituierten Disilanen oder Germysilanen

0.01 mol des aminosubstituierten Silyltriflats werden in 100 ml Ether vorgelegt. Bei $-20^{\circ}C$ wird die stöchiometrische Menge einer Triorganogermyl- oder Triorganosilyllithiumlösung in THF unter Rühren zugetropft. Die Zugabe wird abgebrochen, sobald sich die intensiv gefärbte Lithiumverbindung an der Eintropfstelle nicht mehr entfärbt. Man rührt 30 min nach und entfernt anschließend das Ether/THF-Gemisch im Vakuum. Nach Zusatz von 100 ml Pentan oder Hexan fällt das entstandene Lithiumtriflat quantitativ aus und wird abfiltriert. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels bleiben die aminosubstituierten Disi-

lane oder Germysilane in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster als destillierbare Öle oder hellgelbe Pulver zurück.

Dank

Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 E. Hengge, *Nova Acta Leopold.*, 264 (1985) 367.
- 2 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 3 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) C1.
- 4 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 377.
- 5 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 189.
- 6 W. Uhlig und C. Tretner, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) C1.
- 7 C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 43.
- 8 K.E. Ruhl und K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 1.
- 9 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 29.
- 10 A.R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.
- 11 W. Uhlig und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) C1.