

2.2.5.5-Tetraorganyl-1.4-dioxa-2.5-disilacyclohexane

2,2,5,5-Tetraorganyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanes

Reinhold Tacke*, Hartwig Lange, Anke Bentlage

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

William S. Sheldrick und Ludger Ernst

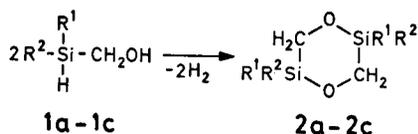
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Z. Naturforsch. **38b**, 190–193 (1983); eingegangen am 11. Oktober 1982

1,4-Dioxa-2,5-disila-cyclohexane Ring System, Synthesis, Structure

The 2,2,5,5-tetraorganyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanes **2a–2c** were prepared by condensation of the corresponding (hydroxymethyl)diorganylsilanes **1a–1c**. The constitution of the heterocycles was confirmed by elemental analyses, cryoscopic measurements, mass spectrometry, and NMR-spectroscopic (^1H , ^{13}C) investigations. The molecular structure of **2b** was determined by X-ray diffraction analysis.

Kürzlich haben wir über die erstmalige Darstellung der (Hydroxymethyl)diorganylsilane **1a**, **1b** und **1c** berichtet [1]. Wir fanden nun, daß die baseninduzierte – unter H_2 -Entwicklung ablaufende – Eigenkondensation dieser difunktionellen Moleküle einen bequemen Zugang zu den entsprechenden 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexanen **2a**, **2b** bzw. **2c** bietet.



1, 2	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Das Derivat **2a** ist bereits bekannt, wurde jedoch bisher auf anderem Wege – formal durch Wasserabspaltung aus 1.3-Bis(hydroxymethyl)-1.1.3.3-tetramethyldisiloxan – dargestellt [2, 3]. Gemäß Lit. [3] wurde **2a** hierbei jedoch nicht in reiner Form isoliert, wohingegen das von uns entwickelte Verfahren – wenngleich in Hinblick auf die Ausbeute trotz Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur) nicht zufriedenstellend – zu einem Produkt befriedigender Reinheit

führt (^1H - und ^{13}C -NMR-Kontrolle von isoliertem **2a** mit einem hochauflösenden Kernresonanzspektrometer). Die bisher nicht beschriebenen Verbindungen **2b** und **2c** konnten ebenfalls – **2c** dazu in guter Ausbeute – in reiner Form gewonnen werden.

2b und **2c** fallen bei der Aufarbeitung als weiße Feststoffe, **2a** als farblose Flüssigkeit an, die bei -10°C kristallisiert. Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ist **2a** bei -20°C über längere Zeit lagerungsbeständig, unterliegt jedoch bei Raumtemperatur einer allmählichen Zersetzung – erkennbar an einer Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums und einer Zunahme der Viskosität. **2b** und **2c** sind dagegen deutlich stabiler: Lösungen dieser Verbindungen in THF und Ether ließen selbst nach mehrwöchigem Stehenlassen bei Raumtemperatur keine Veränderungen (^1H -NMR) erkennen. Die Natur der höhermolekularen Nebenprodukte, die bei der Synthese von **2a–2c** entstehen, und die Natur der höhermolekularen Produkte, welche aus rein isoliertem **2a** hervorgehen, ist ebenso unklar wie die genaue Bildungsweise von **2a–2c** selbst. Eine Aufklärung des Reaktionsablaufs – so etwa die Frage nach der Bedeutung von Spezies des Typs $-\text{[(R}^1\text{)(R}^2\text{)SiCH}_2\text{O}]_x-$ ($x=1, x>2$) für das Reaktionsgeschehen – muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die Elementarzusammensetzung von **2a–2c** wurde durch Elementaranalysen, die Ringgröße durch kryoskopische Molmassebestimmungen (**2a**, **2b**) sichergestellt. Außerdem gelang in allen Fällen der massenspektrometrische Nachweis der jeweiligen

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. R. Tacke.

Molekülonen M^+ . Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stehen im Einklang mit dem Vorliegen von Strukturfragmenten des Typs $-(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{SiCH}_2\text{O}-$. Aus den ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren geht darüber hinaus auch die Verknüpfung dieser Einheiten zum 1.4-Dioxa-2.5-disilacyclohexan-System hervor: Da eine Kopplung zwischen dem C-Atom der einen Methylene-Gruppe und den Protonen der anderen Methylene-Gruppe nicht nachweisbar ist, kann die Konstitution des isomeren 1.4-Dioxa-2.6-disilacyclohexan-Gerüsts ausgeschlossen werden. In dem letztgenannten System müßte eine solche Kopplung über drei Bindungen beobachtbar sein, wie sie z. B. auch als $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Kopplung im 1.3.5-Trioxan mit einem Wert von $^3J_{\text{CH}} = 4,7 (\pm 0,1 \text{ Hz})$ gefunden wurde.

Die aus den genannten Untersuchungen folgende Konstitution von **2a–2c** wurde am Beispiel des Derivates **2b** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Der Heterocyclus – er besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum – liegt in der Sesselkonformation vor (vgl. Abb. 1). Die am Silicium gebundenen Phenyl-Reste sowie die beiden Methyl-Gruppen sind jeweils *trans*-ständig zueinander angeordnet.

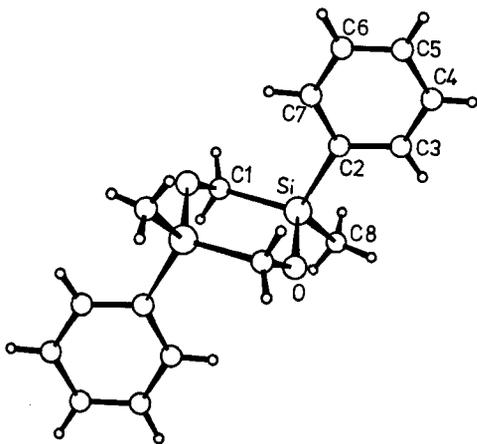


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **2b** mit Angabe des Nummerierungssystems.

Experimenteller Teil

a) Synthesen

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert. – Brechungsindices: Abbé-Refraktometer der Fa. Zeiss. – ^1H - (400,1 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektren (100,6 MHz): Bruker-WM-

400-Gerät. – Massenspektren (70 eV): MS-9-Gerät der Fa. AEI. – Kryoskopische Molmassebestimmungen: Modifizierte Beckmannsche Molmassebestimmungsapparatur der Fa. O. Fritz GmbH, Normag.

(Hydroxymethyl)dimethylsilan (**1a**), (Hydroxymethyl)methylphenylsilan (**1b**) und (Hydroxymethyl)diphenylsilan (**1c**) wurden gemäß Lit. [1] hergestellt.

2.2.5.5-Tetramethyl-1.4-dioxa-2.5-disilacyclohexan (2a): Zu einer Lösung – hergestellt aus 200 ml Ether und 1 ml einer 15-proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan – tropft man bei -10°C unter Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung von 9,02 g (0,1 mol) **1a** in 100 ml Ether, rührt 6 h bei -10°C weiter, verdampft bei gleicher Temperatur unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand bei 0,1 Torr im Kugelrohrverdampfer, indem man bis ca. 70°C aufheizt und die leichtflüchtigen Anteile in einer durch fl. Stickstoff gekühlten Vorlage auffängt. Die Vakuumrektifikation des Destillats über eine Spaltrohrkolonne liefert 2,7 g (Ausb. 31%) einer farblosen Flüssigkeit, die bei -10°C fest wird. Sdp. $57^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$ (Lit. [3]: $67-70^\circ\text{C}/21 \text{ Torr}$), n_D^{20} 1,430 (Lit. [3]: 1,4302), kryoskopisch bestimmte Molmasse (Benzol) 163 g/mol. – MS: $m/e = 176 (M^+)$. – ^1H - und ^{13}C -NMR: vgl. Tab. I.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}_2$ (176,4)

Ber.	C 40,86	H 9,14	Si 31,85,
Gef.	C 39,6	H 9,0	Si 31,4.

2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-1.4-dioxa-2.5-disilacyclohexan (2b): Zu einer Lösung – hergestellt aus 1 l Ether und 1 ml einer 15-proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan – tropft man bei 0°C unter Rühren innerhalb von 2 h eine Lösung von 7,61 g (50 mmol) **1b** in 100 ml Ether, rührt 6 h bei 0°C weiter, engt die Lösung i. Vak. auf ein Volumen von ca. 100 ml ein und versetzt bei 20°C mit 400 ml Petrolether ($35-70^\circ\text{C}$). Die Kristallisation von **2b** erfolgt bei -20°C und wird nach Keimbildung durch mehrmaliges Einengen des Reaktionsgemisches vorangetrieben. Man filtriert die weißen Kristalle ab (2,7 g) und gewinnt durch Vakuumdestillation (Kugelrohrverdampfer) der eingengten Mutterlauge weiteres **2b** (0,9 g), welches bereits in der Vorlage kristallisiert. Die Umkristallisation der Fraktionen aus Ether/Petrolether (1:10) liefert 3,3 g (Ausb. 44%) eines farblosen kristallinen Produktes vom Schmp. $107-108^\circ\text{C}$. Kryoskopisch bestimmte Molmasse (Benzol) 294 g/mol. – MS: $m/e = 300 (M^+)$. – ^1H - und ^{13}C -NMR: vgl. Tab. I.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2$ (300,5)

Ber.	C 63,95	H 6,71	Si 18,69,
Gef.	C 63,6	H 6,7	Si 19,0.

2.2.5.5-Tetraphenyl-1.4-dioxa-2.5-disilacyclohexan (2c): Eine Lösung von 10,72 g (50 mmol) **1c** in 500 ml THF wird bei 20°C mit 1 ml einer 15-proz.

Tab. I. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten^a von **2a**, **2b** und **2c**.

	2a	2b	2c
CH ₃	0,08, s, 12H	0,36, s, 6H	—
CH ₃	— 3,1, q, ¹ J _{CH} = 119	— 4,0, q	—
CH ₂	3,49, s, 4H	3,78 und 3,93, AB-System, ² J _{HH} = 15,4, 4H	4,27, s, 4H
CH ₂	56,8, septt, ³ J _{CH} = 2 ¹ J _{CH} = 133	56,2, qdd, ³ J _{CH} = 2 ¹ J _{CH} = 135 (bzw. 134)	55,8, t, ¹ J _{CH} = 136
aromat. H	—	7,4–7,7, m, 10H	7,3–7,7, m, 20H
aromat. C	—	—	—
C(i)	—	134,9	133,3
C(o)	—	133,7	135,0
C(m)	—	128,1	128,3
C(p)	—	130,3	130,7

^a Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]; Lösungsmittel: **2a** [C₆D₆ (¹H- und ¹³C-NMR)], **2b** [CD₂Cl₂ (¹H-NMR), CDCl₃ (¹³C-NMR)], **2c** [CDCl₃ (¹H-NMR), CDCl₃/C₆D₆ 1:1 (¹³C-NMR)]; interner Standard: **2a** [C₆D₅H (δ 7,15, ¹H-NMR), C₆D₆ (δ 128,0, ¹³C-NMR)], **2b** [CHDCl₂ (δ 5,32, ¹H-NMR), CDCl₃ (δ 77,05, ¹³C-NMR)], **2c** [TMS (δ 0,00, ¹H-NMR), C₆D₆ (δ 128,0, ¹³C-NMR)]; das ¹H-NMR-Spektrum von **2b** wurde bei -47°C , die übrigen Spektren bei 30°C gemessen.

Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und 20 h gerührt. Man engt die Lösung auf ein Volumen von etwa 200 ml ein, gibt bei 50°C langsam 300 ml Petrolether hinzu, läßt bei -20°C auskristallisieren, saugt den Feststoff ab und kristallisiert aus THF/Petrolether (2:3) um. Man erhält 8,5 g (Ausb. 80%) eines farblosen kristallinen Produktes vom Schmp. $170\text{--}173^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 424$ (M⁺). – ¹H- und ¹³C-NMR: vgl. Tab. I.

C₂₆H₂₄O₂Si₂ (424,6)

Ber. C 73,54 H 5,70 Si 13,23,
Gef. C 73,6 H 5,7 Si 13,5.

b) Röntgenstrukturanalyse von **2b**

Verbindung **2b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit $a = 689,1(3)$ pm, $b = 1626,5(5)$ pm, $c = 740,4(2)$ pm, $\beta = 97,54(5)^\circ$, $Z = 2$ und $D_{\text{ber.}} = 1,21$ g · cm⁻³. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer im ω -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,069$ pm) vermessen. Aufeine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1,7$ cm⁻¹] wurde verzichtet. Nach der Datenreduktion resultierten 1969 unabhängige Reflexe ($3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$) mit $F^2 \geq 1,5\sigma(F^2)$. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Synthesen gelöst und zu $R = 0,042$ und $R_w = 0,041$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0,0003 F_o^2)^{-1}$ gegeben. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Synthesen lokalisiert werden; sie wurden zusammen mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren in den letzten Zyklen verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die kristallographischen Berechnungen wurden mit SHELX (G. M. Sheldrick) sowie eigenen Programmen (W. S. S.) durchgeführt. Die Atomkoordinaten von **2b** sind Tab. II zu entnehmen; die Bindungsabstände und

-winkel finden sich in Tab. III bzw. Tab. IV. Eine Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sowie eine Strukturlistenliste können vom Fachinfor-

Tab. II. Lageparameter der Atome von **2b** mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Si	0,3397(1)	0,5208(1)	0,6428(1)	33(1)
O	0,2823(1)	0,5046(1)	0,4225(1)	38(1)
C(1)	0,3949(2)	0,4487(1)	0,3243(2)	38(1)
C(2)	0,3081(2)	0,4243(1)	0,7728(2)	36(1)
C(3)	0,1208(2)	0,3989(1)	0,8026(2)	46(1)
C(4)	0,0934(3)	0,3267(1)	0,8959(3)	55(1)
C(5)	0,2511(3)	0,2792(1)	0,9634(2)	54(1)
C(6)	0,4359(3)	0,3030(1)	0,9370(2)	54(1)
C(7)	0,4646(2)	0,3745(1)	0,8422(2)	46(1)
C(8)	0,1750(3)	0,6036(1)	0,6993(3)	54(1)

Tab. III. Bindungslängen [pm] in **2b**.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
O –Si	164,9(1)	C(2)–Si	186,8(1)
C(8)–Si	184,4(2)	C(1)–O	145,0(2)
C(3)–C(2)	140,0(2)	C(7)–C(2)	139,2(2)
C(4)–C(3)	138,7(2)	C(5)–C(4)	137,3(3)
C(6)–C(5)	136,9(3)	C(7)–C(6)	138,6(2)

Tab. IV. Bindungswinkel [°] in **2b**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)–Si –O	110,2(1)	C(8)–Si –O	105,4(1)
C(8)–Si –C(2)	112,3(1)	C(1)–O –Si	121,4(1)
C(3)–C(2)–Si	120,1(1)	C(7)–C(2)–Si	122,8(1)
C(7)–C(2)–C(3)	117,1(1)	C(4)–C(3)–C(2)	121,1(1)
C(5)–C(4)–C(3)	120,3(2)	C(6)–C(5)–C(4)	119,7(2)
C(7)–C(6)–C(5)	120,4(2)	C(6)–C(7)–C(2)	121,3(2)

mationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50304, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln, der Bayer AG für die Bereitstellung von Chemikalien.

[1] R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, *Chem. Ber.* **115**, 3673 (1982).

[2] J. L. Speier, M. P. David und B. A. Eynon, *J. Org. Chem.* **25**, 1637 (1960).

[3] W. Simmler, H. Niederprüm und H. Sattlegger, *Chem. Ber.* **99**, 1368 (1966).