

Arbeitsvorschrift

(1): In eine Suspension von 135 g (2.4 mol) Natriumhydrogensulfid in 450 mL (6.1 mol) Aceton, 235 g Wasser und 93 g (5.5 mol) Ammoniak werden im Verlauf von 45 min bei 0–10°C 350 g einer 45proz. wäßrigen Lösung von Chloracetaldehyd (2.0 mol) gegeben. Nach 25 min bei 5–10°C trennt man die Phasen. Fraktionierende Destillation der organischen Phase (88–89°C/100 mbar) ergibt 106 g (92%) (1) als farblose Flüssigkeit.

(2): In eine Mischung von 115 g (1 mol) (1) und 100 mL Methanol werden unter Rühren bei 5–10°C in etwa 60 min 50 mL (1.3 mol) Blausäure gegeben. Nach 30 min bei 15–20°C wird die so erhaltene Lösung von (2) direkt weiterverarbeitet.

(3): Die Lösung von (2) tropft man bei 20–30°C in 30–60 min zu 1000 mL (ca. 11 mol) conc. Salzsäure. Nach 3 h Rühren bei 40–50°C verdünnt man mit 600 mL Wasser, destilliert Methanol und Aceton ab, erhitzt 4–5 h unter Rückfluß, klärt mit Aktivkohle und zieht die Lösungsmittel ab. Ammoniumchlorid bleibt beim Digerieren des Rückstandes in 400 mL Methanol ungelöst und wird abfiltriert. Das methanolische Filtrat wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand aus 20proz. Salzsäure umkristallisiert; (3) bildet dicke, farblose Kristalle. Man nuschst ab, wäscht mit kalter 20proz. Salzsäure und trocknet im Wirbelschichttrockner bei 20–40°C. 122.9 g (70%) (3) werden in zwei Kristallfraktionen erhalten; das Produkt ist dünnenschichtchromatographisch rein.

Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 797]

- [1] J. P. Greenstein, M. Winitz: Chemistry of the Amino Acids, Vol. 3, Wiley, New York 1961, S. 1892.
- [2] W. M. Weigert, H. Offermanns, P. Scherberich, Angew. Chem. 87, 372 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 330 (1975).
- [3] A. Kleemann, B. Lehmann, J. Martens, Angew. Chem. 91, 858 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 797 (1979); A. Kleemann, W. Leuchtenberger, J. Martens, H. Weigel, ibid. 92, 640 (1980) bzw. 19, 627 (1980).
- [4] F. Asinger, H. Offermanns, Angew. Chem. 79, 953 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 907 (1967); M. Thiel, F. Asinger, K. Schmiedel, Justus Liebigs Ann. Chem. 611, 121 (1958).
- [5] Die isolierten Zwischenprodukte und (3) ergaben korrekte elementaranalytische und spektroskopische Daten.

Der $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Rest als Schutzgruppe bei der Monohalogenierung von Diphenylsilan^[**]

Von Ulrich Schubert, Barbara Wörle und Petr Jandik^[*]

Bei den meisten Synthesen für Silane des Typs $\text{R}_2\text{Si}(\text{H})\text{X}$ (R = Alkyl, Aryl; X = Halogen) entstehen schwierig trennbare Gemische. Wir haben nun eine Methode entwickelt, um zunächst die Silane $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{X}$ (5) frei von siliciumhaltigen Nebenprodukten in guten Ausbeuten zu synthetisieren.

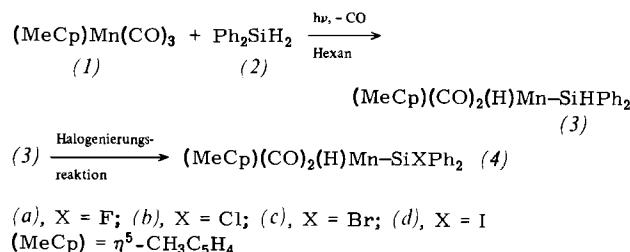
Triorganosilane R_3SiH reagieren photochemisch mit $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) oder $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1) zu $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mn} - \text{SiR}_3$ bzw. dem $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$ -Komplex^[1].

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. B. Wörle, Ing. P. Jandik, M. Sc.

Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

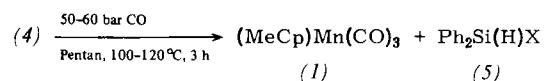
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

plex^[1]. Wir fanden, daß bei Diphenylsilan (2) (und anderen Diorganosilanen R_2SiH_2) nur eine Si—H-Bindung gespalten wird:



Im Komplex (3)^[2] (75% Ausbeute) kann das verbliebene H-Atom gegen ein Halogenatom ausgetauscht werden, ohne daß sich die Mn—H- oder die Si—H-Bindung öffnet. So läßt sich (4a) durch 30 min Umsetzung von (3) mit der stöchiometrischen Menge $[\text{Ph}_3\text{C}] \text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur in 78% Ausbeute herstellen. (3) wird innerhalb weniger Minuten glatt in 72% Ausbeute zu (4b) chloriert, wenn man zu einer Lösung von (3) in CCl_4 eine kleine Menge PCl_5 gibt. (4c) und (4d) (70 bzw. 69% Ausbeute) werden erhalten, wenn zu verdünnten Lösungen von (3) in Pentan bei 0°C langsam verdünnte Lösungen stöchiometrischer Mengen Br_2 bzw. I_2 getropft werden. Die neuen Komplexe (3) und (4a)–(4d) können durch Kristallisation aus Pentan oder durch Gelchromatographie als schwachgelbe Feststoffe isoliert werden^[3]. Sie sind, auch unter Kühlung, nur in analysenreinem Zustand längere Zeit haltbar. Ihre Beständigkeit sinkt von (3)≈(4a) nach (4d) und nimmt in polaren Lösungsmitteln rasch ab.

Durch Druckreaktion mit CO entstehen aus (4) ohne Nebenprodukte die Silane (5) unter Abspaltung der Schutzgruppe und Rückbildung von (1). Beginnende thermische Zersetzung von (4) stört nicht, da sich dabei die gleichen Silane (5) bilden.



Sehr schonend, d. h. ohne größere Substanzverluste, können die Silane (5) vom Komplex (1) im Gramm-Maßstab durch präparative Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (PHPLC) getrennt werden^[4] (Gesamtausbeuten an (5) 80–90% je nach Edukt).

Die beschriebenen Reaktionen ermöglichen es also, nur eines der beiden siliciumgebundenen Wasserstoffatome von Diphenylsilan (2) gegen Halogen auszutauschen.

Eingegangen am 26. November 1980 [Z 817]

[1] A. J. Hart-Davis, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc. 94, 4388 (1971); E. Colomer, R. J. P. Corru, A. Vioix, Inorg. Chem. 18, 695 (1979).

[2] IR (Pantan): $\nu_{\text{CO}} = 1994$ (vs), 1935 (vs), $\nu_{\text{Si—H}} = 2032$ (w), $\nu_{\text{Mn—H}} = 1901$ (w) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.): $\delta = 8.0, 7.4$ (m, 10 H, C_6H_5), 6.7 (d, 1 H, Si—H), 3.95 (s, 4 H, C_5H_4), 1.5 (s, 3 H, CH_3), –11.5 (d, 1 H, Mn—H); $J_{\text{HMSiH}} = 4.95$ Hz.

[3] Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. IR- und NMR-Spektren entsprechen weitgehend denen von (1) [2].

[4] Trennsystem: Knauer-Stahlsäule (50 × 1.6 cm) gepackt mit Nucleosil 100–30 Silicagel [für (5a)] und mit Alox 60-D 10 Aluminiumoxid [für (5b–d)]. Pumpe und Detektor waren Elemente aus dem Philips-Pye-Unicam-System. Pumpgeschwindigkeit 25 mL/min, Detektor-Wellenlänge 254 nm. Eluens: Heptan/Ether (5:1).