

Darstellung und Eigenschaften von 2-Imidazolylsilanen

Peter Jutzi* und Wolfgang Sakriß

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 7. Mai 1973

2-Imidazolylsilane (**1–7**) werden durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Imidazolyl-lithiumverbindungen und durch Umsilylierungsreaktionen dargestellt. Die C-2—Si-Bindung in diesen Systemen ist sehr reaktiv. Die im Vergleich zu 2-Benzothiazolylsilanen höhere Nucleophilie des Imino-Stickstoffs hat entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf bei Umsilylierungsreaktionen, Quartärisierungsversuchen und Hydrolysereaktionen. Die Möglichkeiten zur Ausbildung resonanzstabilisierter π -Systeme werden geprüft.

Preparation and Properties of 2-Imidazolylsilanes

2-Imidazolylsilanes (**1–7**) are synthesized by the reaction of trimethylchlorosilane with imidazolyllithium compounds and by trans-silylation reactions. The C-2—Si-bond in these systems is very reactive. The higher nucleophilic character of the imino-nitrogen in comparison to 2-benzothiazolylsilanes has important influence on the reaction path in trans-silylation reactions, experiments for quaternisation, and hydrolysis. The possibility for the formation of resonance stabilized π -systems is investigated.

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnten wir zeigen, daß Siliciumverbindungen mit 2-Benzothiazolylgruppen sich durch eine äußerst reaktive Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem Kohlenstoffatom des Heterocyclus auszeichnen und des weiteren als potentielle Vorstufen für resonanzstabilisierte π -Systeme angesehen werden können. Unter diesen Gesichtspunkten war für uns die Frage von Interesse, wie sich der Austausch des Schwefelatoms gegen die isoelektronische NR-Gruppierung im Heteroaromaten auf die Reaktivität entsprechender Si—C-Bindungen und auf die Möglichkeit zur Ausbildung von π -Systemen auswirken würde.

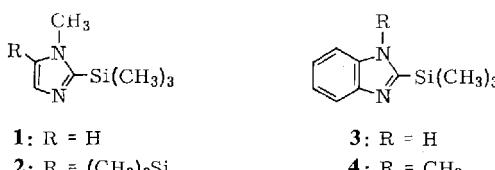
Im folgenden werden die Darstellung von 2-Imidazolylsilanen sowie typische Eigenschaften dieser Verbindungsklasse beschrieben.

Darstellung

Die Darstellung von 2-Imidazolylsilanen erfolgt analog dem schon zur Synthese von 2-Benzothiazolylsilanen¹⁾ beschriebenen Verfahren. Die aus Imidazolderivaten mit n-Butyllithium entstehenden Lithiumverbindungen werden nicht isoliert, sondern in Lösung oder Suspension mit Trimethylchlorsilan zu den gewünschten 2-Imidazolyl-silanen umgesetzt. Nach diesem Reaktionsprinzip gelingt die Synthese von Trimethyl-(1-methyl-2-imidazolyl)silan (**1**)²⁾, Trimethyl(1-methyl-5-trimethylsilyl-2-imidazolyl)-silan (**2**), 2-Benzimidazolyltrimethylsilan (**3**) und Trimethyl(1-methyl-2-benzimidazo-yl)silan (**4**)²⁾.

¹⁾ P. Jutzi und H. J. Hoffmann, Chem. Ber. **106**, 594 (1973).

²⁾ Verb. **1** und **4** wurden gleichzeitig und unabhängig dargestellt von: F. H. Pinkerton und S. F. Thames, J. Heterocycl. Chem. **9**, 67 (1972).



Während sich 2-Benzothiazolyllithium bereits ab -30°C zersetzt³⁾, sind die zur Synthese von **1-4** verwendeten Lithiumverbindungen thermisch äußerst stabil, was ihre Handhabung wesentlich erleichtert.

Schon Shirley und Alley⁴⁾ hatten beobachtet, daß 1-Methylimidazol in 2- oder in 5-Stellung metalliert werden kann. Setzt man 1-Methylimidazol gleichzeitig mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium um, so kann eine zweifache Metallierung erreicht werden. Nach Zugabe von Trimethylchlorsilan kann **2** isoliert werden.

Bei der Synthese von **3** tritt vermutlich zunächst Metallierung am N-1 ein, im Endprodukt **3** ist die Trimethylsilylgruppe jedoch eindeutig am C-2 lokalisiert. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Synthese des 2-(Trimethylsilyl)pyrrols, welche über das intermediäre 1-Pyrryllithium erfolgt⁵⁾.

Die ¹H-NMR-Spektren von **1-4** sind zusammen mit charakteristischen IR-Daten in Tab. 1 zusammengestellt; sie bestätigen die Strukturen. Das Fehlen der Resonanzsignale für 2-H, die bei den nichtsilylierten Heterocyclen getrennt von den anderen Ring-H erscheinen, beweist, daß der Silylligand jeweils in 2-Stellung eingetreten ist. Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** wird das NH-Signal von den Resonanzsignalen für die aromat. H überdeckt. Eine geringe vicinale Kopplung des olefinischen H in **1** äußert sich in einer nicht auflösbaren Signalverbreiterung.

Die Verbindungen **1-4** sind farblose, thermisch stabile Flüssigkeiten bzw. kristalline Substanzen, die durch Destillation bzw. Umkristallisation in reiner Form erhalten wurden. Sie sind in polaren aprotischen Solventien gut löslich.

Umsilylierungsreaktionen

Zur Darstellung von Di(2-benzothiazolyl)silanen haben wir kürzlich Umsilylierungsreaktionen beschrieben^{1,6)}, die nach einem erstmals bei dieser Verbindungsklasse beobachteten Reaktionsmechanismus ablaufen.

Umsilylierungen dieser Art beginnen mit einem elektrophilen Angriff der Dichlorsilanekomponente am Imino-Stickstoff des Heteroaromatens, wodurch die Si—C(Heterocyclo)-Bindung induktiv geschwächt wird. Über einen vermutlich cyclischen Übergangszustand mit jeweils fünfbindigen Siliciumatomen greift ein Chlorligand das Siliciumatom der Trimethylsilylgruppe nucleophil an, wonach es zur Spaltung der Si—C-Bindung und zur Bildung

³⁾ H. Gilman und R. H. Meen, J. Org. Chem. **20**, 73 (1955).

⁴⁾ D. A. Shirley und P. W. Alley, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4924 (1957).

⁵⁾ K. C. Frisch und R. M. Kary, J. Org. Chem. **21**, 931 (1956).

⁶⁾ P. Jutzi und H. J. Hoffmann, J. Organomet. Chem. **40**, C 61 (1972).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1–4** (TMS intern, negatives Vorzeichen bei Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken) sowie charakteristische Absorptionen in den IR-Spektren (Nujol)

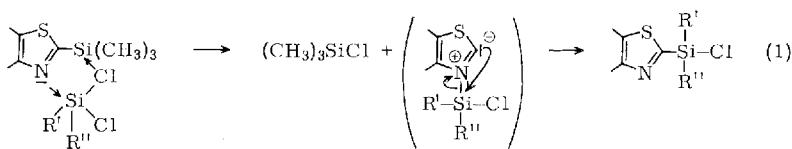
| Verbindung | δ aromat. H bzw. olef. H (Hz) | δ NCH ₃ (Hz) | δ Si(CH ₃) ₃ ^a (cm ⁻¹) | ν N—H \cdots N (cm ⁻¹) |
|---|--------------------------------------|--------------------------------|---|--|
| 1 (CH ₂ Cl ₂) | −414, −408 | −217 | −18 | 1255, 845, 765 |
| 2 (CH ₂ Cl ₂) | −425 | −226 | −20, −23 | 1250, 840, 760 |
| 3 (CCl ₄) | −(464−410) | — | −27 | 1250, 850, 765 |
| 4 (CH ₃ CN) | −(464−416) | −225 | −29 | 1255, 840, 765 |

a) Deformationsschwingungen der Si-ständigen CH₃-Gruppen und SiC₃-Gerüstschwingungen.
 b) Breite unstrukturierte Banden (wie im Benzimidazol).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5–7** (TMS intern, negatives Vorzeichen bei Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken, D = Dublett, Q = Quartett)

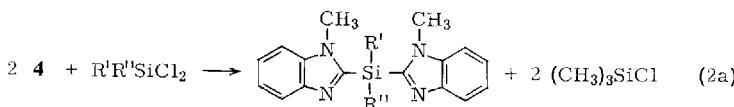
| Verbindung | δ aromat. H bzw. olefin. H (Hz) | δ NCH ₃ (Hz) | δ SiCH ₃ (Hz) | δ SiH (Hz) |
|-------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 5 (CCl ₄) | −(474−420) | −216 | −57 | |
| 6 (CH ₃ CN) | −(468−414) | −223 | −56 D ^a) | −318 Q ^a) |
| 7 (CCl ₄) | −410, −419 | −210 | −45 | |

a) $J(\text{HSiCH}) = 4$ Hz.

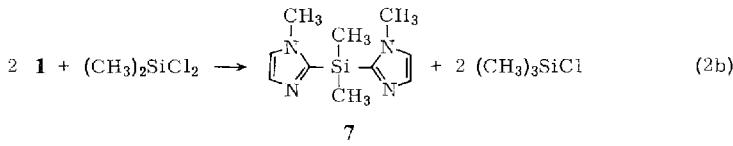


von Trimethylchlorsilan kommt. Das zurückbleibende Zwitterion stabilisiert sich durch Silatropic, wobei ein 2-Benzothiazolylchlorsilan entsteht, welches nun seinerseits einer weiteren Umsilylierung unterliegt.

Auch 2-Imidazolyltrimethylsilane gehen mit einigen Dichlorsilanen Umsilylierungsreaktionen ein, wie am Beispiel von **1** und **4** gezeigt werden soll. So lässt sich **4** mit Dimethyldichlorsilan und Methyldichlorsilan nach Gl. (2a) zu den Bis(1-methyl-2-benzimidazolyl)silanen **5** und **6** umsilylieren, während **1** nur mit Dimethyldichlorsilan in eindeutiger Reaktion zum Silan **7** nach Gl. (2b) reagiert. Nach dem Zusammengeben der Reaktanten kristallisieren die Verbindungen **5**–**7** innerhalb weniger Tage aus.



| | R' | R'' |
|----------|-----------------|-----------------|
| 5 | CH ₃ | CH ₃ |
| 6 | CH ₃ | H |



Die ¹H-NMR-Spektren von **5**, **6** und **7** sind in Tab. 2 aufgeführt.

Bei den Umsetzungen von **1** bzw. **4** mit Methyltrichlorsilan und mit Trichlorsilan entstehen in exothermer Reaktion höhermolekulare Produkte, die sich wegen ihrer sehr schlechten Löslichkeit nicht eindeutig identifizieren lassen. Wie der Trimethylchlorsilan-Ausbeute zu entnehmen ist, kommt es nur teilweise zu Umsilylierungsreaktionen. Die hierbei entstehenden Diimidazolylchlorsilane liegen vermutlich als Koordinationspolymere vor, da im gleichen Molekül Lewis-acide und -basische Zentren vorliegen. In der Hauptsache entstehen bei obigen Reaktionen jedoch nahezu unlösliche Addukte aus den als Lewis-Säuren fungierenden Chlorsilanen und den Lewis-Basen **1** bzw. **4**. Ähnliche nichtstöchiometrische Addukte von Chlorsilanen mit Aminen sind bereits seit längerem bekannt⁷⁾.

⁷⁾ C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960.

Daß die Nucleophilie des Imino-Stickstoffs den Reaktionsablauf entscheidend beeinflußt, zeigen die Umsetzungen von Methyldichlorsilan mit **4** bzw. **1**. Während mit **4** noch eine eindeutige Umsilylierung zu **6** beobachtet wird (Gl. 2a), tritt mit **1** nur in geringem Maße Umsilylierung ein, das Reaktionsprodukt besteht in der Hauptsache aus unlöslichen Addukten von **1** an $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$. Die Nucleophilie von **1** und **4** läßt sich an Hand der pK_a -Werte der nichtsilylierten Heterocyclen abschätzen (pK_a von 1-Methylbenzimidazol: 5.57; pK_a von 1-Methylimidazol: 7.33⁸⁾). Die größere Nucleophilie von **1** führt zur Adduktbildung, mit dem weniger nucleophilen **4** tritt Umsilylierung ein.

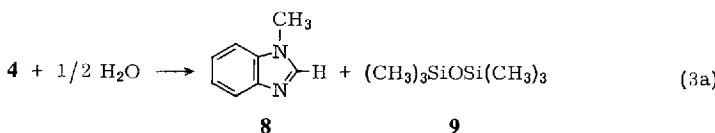
Zu Vergleichszwecken haben wir die Adduktbildung von 1-Methylimidazol mit Methyl-dichlorsilan näher untersucht. Unabhängig von der vorgegebenen Stöchiometrie entsteht jeweils ein nahezu unlösliches 3:1-Addukt. Die erhöhte Koordinationszahl am Silicium zeigt sich auch an der Lage der Si—H-Valenzschwingung, die im freien $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ bei 2213 cm^{-1} , im 3:1-Addukt extrem langwellig bei 1980 cm^{-1} auftritt.

Unsere bisherigen Untersuchungen an 2-Benzothiazolyl- und verschiedenen 2-Imidazolylsilanen zeigen, daß eine erfolgreiche Umsilylierung sowie die Entstehung monomerer Umsilylierungsprodukte von der Nucleophilie des Imino-Stickstoffs im Heterocyclus und von der Lewis-Acidität des eingesetzten Chlorsilans abhängen. Hohe Nucleophilie und große Lewis-Acidität der Reaktanten begünstigen eine Adduktbildung oder im Falle einer Umsilylierung die Bildung von Koordinationspolymeren, geringe Nucleophilie und ausgeprägte Lewis-Acidität (und umgekehrt) führen zur Entstehung monomerer Umsilylierungsprodukte.

Hydrolytische Si—C-Spaltung

Die große Reaktivität der C-2—Si-Bindung in 2-Imidazolylsilanen zeigt sich auch in der sehr leichten hydrolytischen Spaltbarkeit, wie am Beispiel der Verb. **4**, **5** und **2** gezeigt wird.

Werden Lösungen von **4** bzw. **5** in Methylenechlorid bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge Wasser versetzt, ist die Spaltung der C-2—Si-Bindungen bereits nach 15 min vollständig. Nach Gleichung (3a, b) entstehen hierbei 1-Methylbenzimidazol (**8**) und Hexamethydisiloxan (**9**) bzw. cyclische Siloxane **10**.

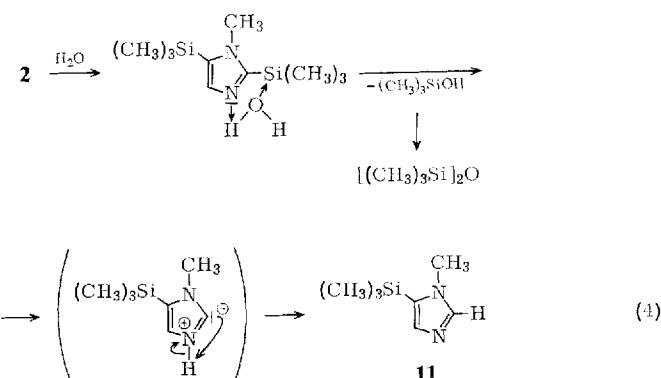


Unter gleichen Bedingungen wird die C-2—Si-Bindung im 2-Benzothiazolyl-trimethylsilan erst innerhalb von 48 h quantitativ gespalten¹⁾. Die größere Nucleophilie des Imino-Stickstoffs in **4** bzw. **5** hat somit ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

⁸⁾ A. R. Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Bd. I, S. 96, Academic Press, 1963.

Bei silylsubstituierten Heteroaromaten ist eine Abhängigkeit der Reaktivität entsprechender Si—C-Bindungen von der Position am Heterocyclus zu erwarten; dies konnte durch Untersuchungen von *Birkofe*⁹⁾ an silylierten Pyrazolen und von *Anderson*¹⁰⁾ an silylierten Pyridinderivaten bereits demonstriert werden.

Hydrolyseversuche zeigen auch in **2** eine unterschiedliche Reaktivität der Si—C-2- und der Si—C-5-Bindung. So beobachtet man nach 30 min eine quantitative Entsilylierung am C-2, während unter diesen Bedingungen die Trimethylsilylgruppe am C-5 auch nach mehreren Tagen noch nicht abgespalten ist. Das bisher unbekannte 1-Methyl-5-(trimethylsilyl)imidazol (**11**) kann in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.



Dieser Befund bestätigt den schon zur Erklärung der Hydrolyse von Trimethyl(2-pyridyl)silan¹⁰⁾ und 2-Benzothiazolyltrimethylsilan¹¹⁾ vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Der geforderte cyclische Übergangszustand ist nur zwischen dem Imino-Stickstoff und dem Siliciumatom am C-2 möglich, so daß nach nucleophilem Angriff des Sauerstoffatoms aus dem Wasser auch nur die Si—C-2-Bindung gespalten werden kann.

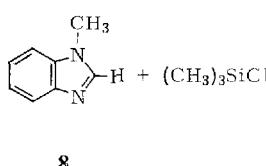
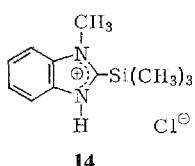
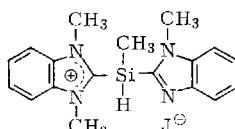
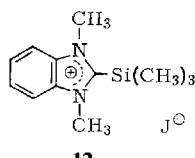
Quartärisierung am N-3

Die im Vergleich zu 2-Benzothiazolylsilanen größere Nucleophilie des Imino-Stickstoffs in 2-Imidazolylsilanen kommt auch bei Quartärisierungsversuchen deutlich zum Ausdruck. Während 2-Benzothiazolyltrimethylsilan nicht mit Methyljodid reagiert¹¹⁾, entstehen beispielsweise aus **4** und **6** die entsprechenden Imoniumsalze **12** und **13** in langsamer, aber quantitativer Reaktion. Die Salze sind thermisch stabil, zersetzen sich allerdings bei Versuchen, sie in protischen Solventien zu lösen.

Auch das durch Umsetzung von **4** mit wasserfreiem Chlorwasserstoff entstehende 1-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzimidazoliumchlorid (**14**) erweist sich im Gegensatz zum 2-(Trimethylsilyl)benzothiazoliumchlorid¹¹⁾ als thermisch stabil. Eine Zersetzungsreaktion nach Gl. (5) zu **8** und Trimethylchlorsilan wird nicht beobachtet.

⁹⁾ L. Birkofe und M. Franz, Chem. Ber. **100**, 2681 (1967).

¹⁰⁾ D. G. Anderson, M. A. M. Bradney und D. E. Webster, J. Chem. Soc. B **1968**, 450.

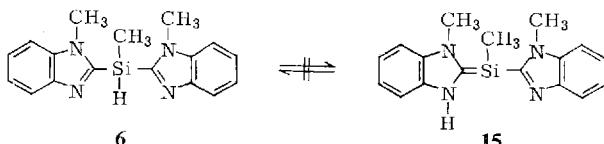


Versuche zur Ausbildung resonanzstabilisierter π -Systeme

Es war von besonderem Interesse, ob 2-Imidazolylsilane geeignete Modellsubstanzen für die bisher noch nicht gelungene Stabilisierung einer Silicium-Kohlenstoff-(3p-2p) π -Bindung darstellen würden. Bei Di-2-imidazolylsilanen mit einer Si—H-Funktion ist durch Protonenwanderung vom Silicium zum Imino-Stickstoff die Ausbildung einer resonanzstabilisierten tautomeren Form mit Si=C-Bindung denkbar. Hierfür ist das Vorliegen eines positiv polarisierten Wasserstoffs Voraussetzung, in den meisten Si—H-Bindungen ist der Wasserstoff jedoch hydridischer Natur.

Eine Aussage über die Ladungsverteilung in Si—H-Bindungen ist mit Hilfe der IR-Spektroskopie möglich. Nach Attridge¹¹⁾ besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Lage der Si—H-Valenzschwingung und der Summe der induktiven und mesomeren Effekte der übrigen Liganden am Silicium, die wiederum die Polarität in der Si—H-Bindung beeinflussen. So nimmt mit zunehmend protischem Charakter des Wasserstoffs die Si—H-Frequenz ebenfalls zu. Im Trichlorsilan konnte Benkeser¹²⁾ das Vorliegen eines Protons im Gleichgewicht $\text{HSiCl}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiCl}_3^-$ nachweisen. Somit ist die Lage der Si—H-Valenzschwingung in dieser Verbindung bei 2258 cm^{-1} als bisher niedrigster Frequenzwert anzusehen für den Fall, daß ein positiv polarisierter Wasserstoff in einer Si—H-Bindung vorliegt.

Im Di-2-imidazolylmethylsilan **6** findet man die Si—H-Valenzschwingung bei 2195 cm^{-1} . Somit liegt trotz der elektronenziehenden Imidazolylgruppen der Wasserstoff immer noch hydridisch gebunden vor, eine Tautomerie **6** \rightleftharpoons **15** wird nicht beobachtet.

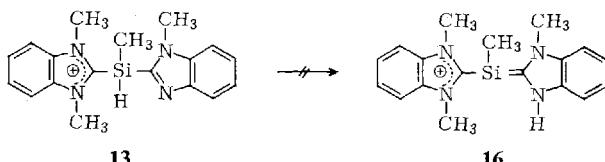


Die Ladungsverteilung in der Si—H-Bindung kann auch indirekt durch eine Quartärisierung des Imino-Stickstoffs beeinflußt werden. Bei ausreichendem Elektronenzug ist eine Protonenwanderung unter Ausbildung eines Silacyaninsystems denkbar. Der

¹¹⁾ C. J. Attridge, *J. Organomet. Chem.* **13**, 259 (1968).

¹²⁾ R. A. Benkeser, K. M. Foley, J. B. Grutzner und W. E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 697 (1970).

verstärkte Elektronenzug auf die Si—H-Bindung beim Übergang von **6** zu **13** verschiebt zwar die Lage der Si—H-Valenzschwingung von 2195 cm^{-1} in **6** auf 2215 cm^{-1} in **13**, der Wasserstoff trägt aber immer noch eine negative Partialladung, so daß das Silacyanin-System **16** nicht entstehen kann.



Die Synthese eines Silacyanins scheint somit auf diesem Weg nur erreichbar, wenn es gelingen sollte, statt des Methylliganden einen stark elektronenziehenden vierten Liganden am Silicium einzuführen.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen (mit Ausnahme der Hydrolyseversuche) wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz); Infrarotspektren: Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 457. C,H,N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Mol.-Masse-Bestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol.

*Trimethyl(1-methyl-2-imidazolyl)silan (**1**):* Zu 120.0 mmol einer n-Butyllithium-Lösung in Hexan und 150 ml Äther werden langsam und unter Röhren 9.85 g (120.0 mmol) 1-Methylimidazol getropft. Man erwärmt 1 h unter Rückfluß und gibt anschließend 13.03 g (120.0 mmol) Trimethylchlorsilan zu. Nach 2 stdg. Röhren wird das entstandene Lithiumchlorid über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel unter verminderter Druck abgezogen. Aus dem Rückstand wird **1** durch Vak.-Destillation isoliert. Sdp. $92^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$ (Lit.²⁾ $124^\circ\text{C}/45\text{ Torr}$, Ausb. 10.3 g (56%).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Si}$ (154.2) Ber. C 54.48 H 9.16 N 18.17

Gef. C 53.70 H 9.42 N 17.9 Mol.-Masse 152

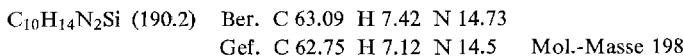
*Trimethyl(1-methyl-5-trimethylsilyl-2-imidazolyl)silan (**2**):* Zu 19.70 g (240.0 mmol) 1-Methylimidazol in 30 ml Äther wird bei -70°C unter Röhren die doppelte stöchiometrische Menge einer n-Butyllithiumlösung in Hexan gegeben. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und röhrt noch 3 h. Anschließend werden 52.12 g (480.0 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids wird das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem festen Rückstand wird **2** nach Umkristallisation aus Pentan oder Feststoffdestillation in farblosen Kristallen erhalten. Schmp. $119 - 121^\circ\text{C}$, Ausb. 17.4 g (32 %), Sdp. $110^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2$ (226.4) Ber. C 53.01 H 9.80 N 12.37

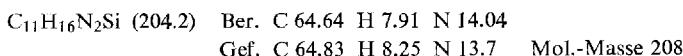
Gef. C 53.40 H 9.74 N 12.1 Mol.-Masse 216

*2-Benzimidazolyltrimethylsilan (**3**):* Zu einer Suspension von 31.90 g (270 mmol) Benzimidazol in 650 ml Äther wird bei -70°C die stöchiometrische Menge einer n-Butyllithiumlösung in Hexan gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam bis auf Raumtemp. auftauen und röhrt noch 4 h. Nach Zutropfen von 29.31 g (270.0 mmol) Trimethylchlorsilan

wird noch 2 h gerührt, bevor der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert wird. Der feste Rückstand von **3** lässt sich aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren. Schmp. 55–57°C, Ausb. 8.7 g (17%).



Trimethyl(1-methyl-2-benzimidazolyl)silan (4): Zu einer Suspension von 14.54 g (110.0 mmol) 1-Methylbenzimidazol in 300 ml Äther wird bei –70°C die stöchiometrische Menge einer n-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Nach 2½ stdg. Röhren gibt man 11.94 g (110.0 mmol) Trimethylchlorsilan zu und lässt langsam bis auf Raumtemp. auftauen. Nach 4 stdg. Röhren wird vom Niederschlag abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und **4** durch Vakuumdestillation isoliert. Sdp. 92°C/0.02 Torr (Lit.²⁾ 93°C/0.05 Torr), Ausb. 20.6 g (91%).



Dimethylbis(1-methyl-2-benzimidazolyl)silan (5), Methylbis(1-methyl-2-benzimidazolyl)silan (6) und Dimethylbis(1-methyl-2-imidazolyl)silan (7) (Tab. 3): Zu **4** bzw. **1** wurden unter Röhren stöchiometrische Mengen verschiedener Dichlorsilane R'R''SiCl₂ gegeben. Nach 3 d werden **5**, **6** und **7** als farblose Kristalle vom Reaktionsgemisch abgetrennt und durch Waschen mit Pentan gereinigt.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von **5**–**7**
sowie deren Mol.-Massen, Analysen und Schmelzpunkte

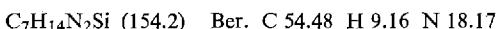
| Verb. | 1 bzw. 4 g (mmol) | R'R''SiCl ₂ g (mmol) | R' | R'' | Schmp. | Ausb. g (%) |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|--------|----------------|
| 5 | 6.13 (30.0) | 1.93 (15.0) | CH ₃ | CH ₃ | 161°C | 3.3 (69) |
| 6 | 4.08 (20.0) | 1.15 (10.0) | CH ₃ | H | 134°C | 1.3 (42) |
| 7 | 7.71 (50.0) | 3.23 (25.0) | CH ₃ | CH ₃ | 102°C | 3.1 (56) |

| | Summenformel | Mol.- Masse | Analyse | | |
|----------|---|-------------------------|----------------|--------------|---------------|
| | | | C | H | N |
| 5 | C ₁₈ H ₂₀ N ₄ Si | Ber. 320.30 Gef. 316 | 67.44 66.95 | 6.29 6.43 | 17.58 17.3 |
| 6 | C ₁₇ H ₁₈ N ₄ Si | Ber. 306.28 Gef. 292 | 66.61 66.32 | 5.92 6.02 | 18.39 18.0 |
| 7 | C ₁₀ H ₁₆ N ₄ Si | Ber. 220.26 Gef. 214 | 54.49 53.90 | 7.32 7.64 | 25.55 25.3 |

*Hydrolyse von **4** bzw. **5**:* Zu Lösungen von 3.27 g (16.0 mmol) **4** bzw. 5.12 g (16.0 mmol) **5** in jeweils 8 ml Methylenchlorid gibt man unter Röhren 0.14 ml (8.0 mmol) bzw. 0.28 ml (16.0 mmol) Wasser. Nach 15 min kann in beiden Reaktionsgemischen die quantitative Entsilierung von **4** bzw. **5** zu 1-Methylbenzimidazol (**8**) und den Siloxanen **9** bzw. **10** ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

*Hydrolyse von **2**:* 1.36 g (6.0 mmol) **2** in 5 ml Methylenchlorid werden mit 0.11 g (6.0 mmol) Wasser versetzt. Nach 30 min zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die quantitative Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe und die Bildung von Hexamethyldisiloxan

an. Man zieht das Lösungsmittel unter verminderterem Druck ab und isoliert 1-Methyl-5-(trimethylsilyl)imidazol (**11**) durch Vakuumdestillation. Sdp. 58°C/0.2 Torr, Ausb. 0.80 g (90%).



Gef. C 55.01 H 8.98 N 18.3 Mol.-Masse 153

¹H-NMR (CH₂Cl₂): Si(CH₃)₃ δ -18 Hz; NCH₃ -218; 4-H -417; 2-H -442 Hz.

1,3-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)benzimidazoliumjodid (**12**), *1,3-Dimethyl-2-(methyl-1-methyl-2-benzimidazolyl)silylbenzimidazoliumjodid* (**13**) und *1-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzimidazoliumchlorid* (**14**) (Tab. 4, 5): Zu Lösungen von **4** bzw. **6** in den angegebenen Lösungsmitteln werden unter Rühren die stöchiometrischen Mengen an Quartärisierungsmittel getropft. Mit Chlorwasserstoff bildet sich sofort, mit Methyljodid erst langsam ein Niederschlag aus den gesuchten Salzen **12**, **13** oder **14**, die über eine Umkehrfritte abgetrennt und i. Vak. getrocknet werden.

Tab. 4. Ansätze und Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von **12**–**14**

| Verb. | | eingesetztes Silan g (mmol) | Lösungsmittel | Quartärisierungsmittel ml (mmol) | Reakt.-dauer | Ausb. g (%) |
|-----------|----------|-----------------------------|---------------|----------------------------------|--------------|-------------|
| 12 | 4 | 6.12 (30.0) | 30 ml Pentan | CH ₃ J 1.87 (30.0) | 2 d | 9.4 (91) |
| 13 | 6 | 3.06 (10.0) | 60 ml Toluol | CH ₃ J 1.25 (20.0) | 8 d | 3.8 (85) |
| 14 | 4 | 2.04 (10.0) | 20 ml Pentan | 1.75 N äther. HCl 5.71 (10.0) | 10 min | 2.3 (96) |

Tab. 5. Summenformeln, Mol.-Massen und Analysen von **12**–**14**

| Verb. | Summenformel | Mol.-Masse | Analyse | | |
|-----------|---|------------|------------|------|-------|
| | | | C | H | N |
| 12 | [C ₁₂ H ₁₉ N ₂ Si]J | 346.19 | Ber. 41.60 | 5.53 | 8.09 |
| | | | Gef. 41.65 | 5.38 | 7.8 |
| 13 | [C ₁₈ H ₂₁ N ₄ Si]J | 448.19 | Ber. 48.19 | 4.72 | 12.57 |
| | | | Gef. 47.50 | 5.10 | 12.5 |
| 14 | [C ₁₁ H ₁₇ N ₂ Si]Cl | 240.70 | Ber. 54.84 | 7.12 | 11.64 |
| | | | Gef. 54.30 | 7.56 | 11.4 |

IR-Spektren (Nujol; w = schwach, m = mittel, s = stark):

12: 3100 w, 3040 m, 1575 m, 1270 m, 1255 s, 1135 m, 1055 m, 860 s, 810 m, 800 m, 765 s, 750 cm⁻¹ m.

13: 3100 w, 3020 m, 2215 m, 1605 m, 1580 m, 1500 m, 1255 m, 1025 m, 845 s, 760 s, 755 s, 730 s, 695 cm⁻¹ s.

14: 3080 w, 2550 s (breit), 1780 w, 1310 m, 1265 m, 1250 s, 1140 m, 1110 m, 900 s, 880 s, 860 s, 805 m, 760 s, 750 cm⁻¹ s.