

- [5] Vgl. J. Firl, W. Runge, Z. Naturforsch. B 29, 393 (1973).
 [6] U. Schubert, K. H. Dötz, Cryst. Struct. Commun., im Druck.
 [7] R. B. King, Inorg. Chem. 2, 642 (1963); M. G. Newton, N. S. Pantaleo, R. B. King, C.-K. Chu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 10; A. E. Hill, H. M. R. Hoffmann, ibid. 1972, 574; T.-A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki, K. Nakatsu, ibid. 1978, 252; P. Binger, B. Cetinkaya, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 159, 63 (1978).
 [8] K. H. Dötz, Chem. Ber. 110, 78 (1977); H. Fischer, K. H. Dötz, ibid., im Druck.

Homologe Reihe cyclischer Polysilane von $(\text{Me}_2\text{Si})_5$ bis $(\text{Me}_2\text{Si})_{35}$ [**]

Von Lawrence F. Brough, Koichi Matsumura und Robert West^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclopolsilane interessieren wegen ihrer ungewöhnlichen, durch Elektronendelokalisation hervorgerufenen Eigenschaften^[1] als Modellverbindungen für das Studium elektronischer Effekte in elementarem Silicium^[6]. Substituierte vier- bis siebengliedrige Cyclosilane sind bekannt^[7]; $(\text{Me}_2\text{Si})_8$ und $(\text{Me}_2\text{Si})_9$ wurden kürzlich bei der Reaktion von Me_2SiCl_2 mit Lithium isoliert^[8]. Wir berichten hier über eine Modifikation der Cyclopolsilansynthese aus Me_2SiCl_2 und Na/K-Legierung, durch die sämtliche Permethylcyclopolsilane $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ von $n=5$ bis $n=35$ erzeugt werden können.

Die übliche Synthese von $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ aus Me_2SiCl_2 und Na/K in Tetrahydrofuran (THF) führt neben dem Hauptprodukt $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ zu etwa 10% $(\text{Me}_2\text{Si})_5$ und 2% $(\text{Me}_2\text{Si})_7$ ^[9]. Mittlere und große Silanringe entstehen nur, wenn Me_2SiCl_2 langsam zu Na/K in siedendem THF gegeben wird. Bei einem typischen Experiment wurden 1200 ml wasserfreies THF und 185 ml (4.7 mol) Na/K in einem 5l-Kolben mit wirkungsvollem Rückflußkühler unter Rühren erhitzt. 244 ml (2.0 mol) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ wurden innerhalb von 10 h eingetropft. Nach leichtem Abkühlen und Zusatz von 1200 ml Hexan wurde überschüssige Legierung durch vorsichtiges Zutropfen von ca. 100 ml Wasser zersetzt. Nach Zugabe von 1000 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, zur Entfernung von Polymer filtriert und mit wäßriger NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der kristalline Rückstand durch Umkristallisieren (Ethanol/

THF 7:1) und fraktionierende Sublimation von der Hauptmenge $(\text{Me}_2\text{Si})_5$ und $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ befreit. Der dadurch an mittleren und großen Ringen angereicherte Rückstand konnte durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt werden (Abb. 1).

Die Verbindungen wurden durch hochaufgelöste Massenspektren als $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ -Oligomere identifiziert. Für $n=8$ bis 19 und $n=24$ lagen die Abweichungen zwischen berechnetem und gefundenem Wert unter 3.5 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum der HPLC-getrennten Verbindungen traten nur scharfe Singulets auf (Tabelle 1). Den höheren Fraktionen bis $n=35$ wird die Cyclosilanstruktur auf der Basis der HPLC-Befunde zugeordnet.

Tabelle 1. Ausbeuten und ^1H -NMR-Absorptionen der Permethylcyclosilane $(\text{Me}_2\text{Si})_n$.

n	Ausb. [%] [a]	δ	n	Ausb. [%] [a]	δ
5	17.0	0.135	13	0.19	0.192
6	52.1	0.132	14	0.21	0.200
7	2.6	0.128	15	0.22	0.197
8	1.3	0.144	16	0.19	0.196
9	0.76	0.163	17	0.14	0.196
10	0.16	0.188	18	0.09	0.197
11	0.18	0.186	19	0.05	0.197
12	0.16	0.190	20–35	~0.15	—

[a] $\pm 5\%$ für $n=5$ bis 7, $\pm 20\%$ für $n=8$ bis 19. Ausbeuten für $n > 8$ wurden aus den HPLC-Peakflächen berechnet (UV-Detektion bei 254 nm, Molekulargewicht und Absorption berücksichtigt).

Die erwartete Abnahme der Ausbeuten mit zunehmender Ringgröße (Tabelle 1) wird von $n=6$ bis 10 und oberhalb $n=16$ gefunden. Zwischen $n=10$ und $n=16$ bleiben die Ausbeuten jedoch etwa gleich. Offenbar wird bei diesen Cyclosilanen wie bei analogen Cycloalkanen der erhöhte Entropiebedarf für die Bildung größerer Ringe durch die nachlassende sterische Abstoßung ausgeglichen. Abgesehen von den Cycloalkanen dürften die 31 Permethylcyclosilane die längste bekannte homologe Reihe cyclischer Verbindungen bilden.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 340]

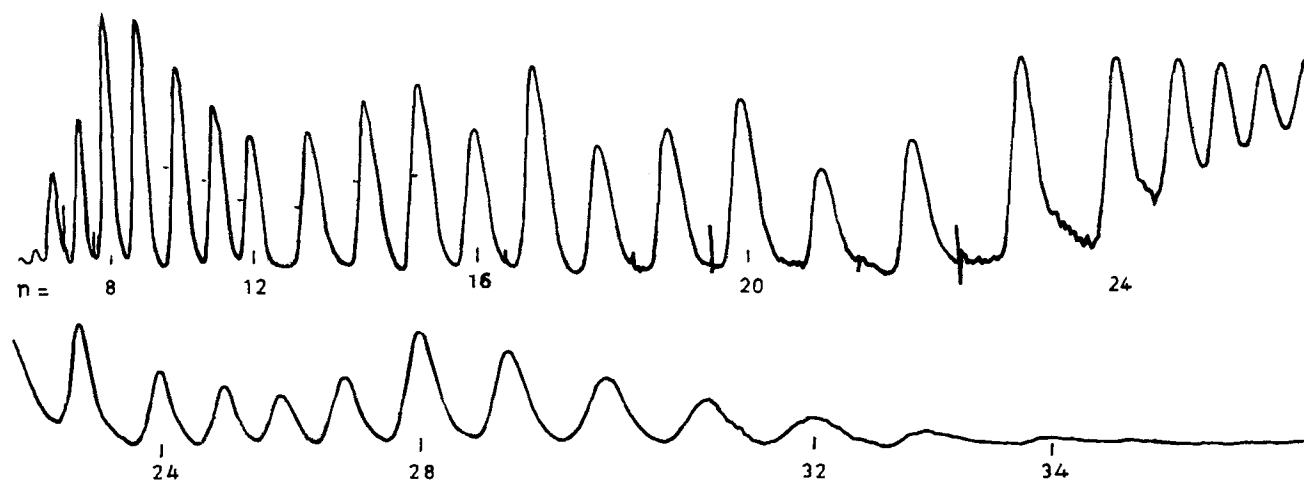


Abb. 1. Hochdruckflüssigkeitschromatogramm der Permethylcyclosilane $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ (Methanol/THF auf Whatman-M9-Säule mit Partisil-10 ODS).

[*] Prof. Dr. R. West, L. F. Brough, Dr. K. Matsumura
 Department of Chemistry, University of Wisconsin
 Madison, WI 53706 (USA)

[**] Cyclische Polysilane, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U. S. Air Force of Scientific Research unterstützt (Grant AF-AFOSR-78-3570). - 13. Mitteilung: [3].

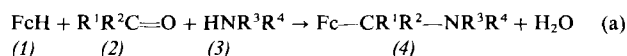
- [1] Cyclopolsilane bilden z. B. Radikalanionen [2] und Radikalkationen mit delokalisiertem Elektron [3], vereinigen sich mit π -Acceptoren zu CT-Komplexen [4] und wirken stark dirigierend bei weiterer Substitution [5].
 [2] E. Carberry, R. West, G. E. Glass, J. Am. Chem. Soc. 91, 5446 (1969).
 [3] H. Bock, W. Kaim, M. Kira, R. West, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
 [4] V. F. Traven, R. West, J. Am. Chem. Soc. 95, 6824 (1973); H. Sakurai, M. Kira, T. Uchida, ibid. 95, 6826 (1973).

- [5] T. Drahnak, R. West, Abstr. of Papers, Fourth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Karlsruhe 1978, S. 132.
 [6] L. C. Snyder: A Quantum Chemist's View of Silicon Chemistry Related to Silicon Surface Reconstruction, Vortrag beim International Symposium on Atomic, Molecular and Solid State Theory, Flagler Beach, Florida, März 1978.
 [7] R. West, E. Carberry, Science 189, 179 (1975); E. Hengge in A. Rheingold: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements. Elsevier, Amsterdam 1977, Kap. 9, S. 235; E. Carberry, R. West, J. Am. Chem. Soc. 91, 5440 (1969).
 [8] K. Matsumura, L. F. Brough, R. West, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1092.
 [9] R. West, L. F. Brough, W. Wojnowski, Inorg. Synth. 19, 265 (1979).

Eintopfsynthesen von α -Ferrocenyl-alkylaminen^[**]

Von Rudolf Herrmann und Ivar Ugi^[*]

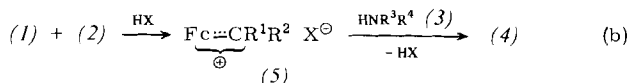
1-Ferrocenyl-2-methyl-propylamin (4b) ermöglicht asymmetrische Peptidsynthesen mit hoher Gesamtausbeute und unbegrenzter Stereoselektivität^[1], war aber bisher schwer zugänglich^[2].



Fc = Ferrocenyl; (a), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$; (b), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = i\text{-Pr}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; (c), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = i\text{-Pr}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$

Die Synthese von α -Ferrocenyl-alkylaminen (4) durch α -Aminoalkylierung nach Gl. (a) liegt nahe, weil (4a) aus Ferrocen (1) und Iminium-Ionen [formal aus (2) + (3)] erhalten werden kann^[3]. Es gelang uns aber nicht, die aus Isobutyraldehyd und Ammoniak bzw. Dimethylamin gebildeten Iminium-Ionen mit (1) zu (4b) bzw. (4c) umzusetzen.

Da α -Ferrocenyl-alkylcarbeniumsalze (5) durch den Ferrocensubstituenten stabilisiert werden^[4], untersuchten wir, ob sich Gl. (b) realisieren läßt.



Kondensationen von Ferrocen (1) mit Carbonylverbindungen (2) zu makromolekularen und „oligomeren“, in einigen Fällen auch „monomeren“ Verbindungen wurden bereits beschrieben^[5]. Diese Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über Carbeniumionen wie in (5). Wir berichteten kürzlich über die Umsetzung von Ferrocen und Isobutyraldehyd in Trifluoressigsäure zum α -Ferrocenyl-isobutylcarbenium-Ion^[6].

Wir haben nun gefunden, daß Eintopfsynthesen von Verbindungen des Typs (4) nach Gl. (b) besonders günstig verlaufen, wenn man im System Trichloressigsäure/Fluor-schwefelsäure arbeitet und das Reaktionsgemisch in eine Lösung des Amins (3) einträgt. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (4): Bei -10°C werden 1.86 g (10 mmol) (1) und 20 mmol (2) unter Rühren in 10.0 g Trichloressigsäure und 1.5 ml Essigsäure unter N_2 gelöst. Nach Zusatz von 1.5 ml Fluor-schwefelsäure läßt man 20 bis 40 min bei -10 bis 0°C reagieren. Das Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und unter intensivem Rühren bei -78°C in ein Gemisch aus 20 ml Isopropylalkohol und dem Amin (3) eingetragen (Mengen siehe Tabelle 1). Nach lang-

Tabelle 1. Eintopfsynthesen von α -Ferrocenyl-alkylaminen (4) nach Gl. (b).

R ¹	(2)	R ²	R ³	(3)	R ⁴	Menge [g] [a]	Nr.	Ausb. [%]	(4)	Fp [°C]	Lit.
H		Me [b]	H		H	25	(4d)	23	—	—	[7]
H		Me [b]	Me		Me	13	(4e)	53	—	—	[8]
H		Me [c]	Me		Me	13	(4e)	62	—	—	[8]
H		Me [c]	H		Me	15	(4f)	31	—	—	[9]
H		Me [c]	H		iPr	30	(4g)	42	—	—	—
H		iPr	H		H	25	(4b)	32	—	—	[2]
H		iPr	H		Me	15	(4h)	37	51.5–52	—	—
H		iPr	Me		Me	13	(4c)	50	—	—	[2]
H		iPr	H		iPr	30	(4i)	40	79–80	—	—
H		iPr	(CH ₂) ₂	O	(CH ₂) ₂	30	(4j)	49	75.5–76.5	—	—
H		tBu	H		H	25	(4k)	57	66.5–67.5	—	[10]
H		tBu	H		Me	15	(4l)	60	113.5–114	—	—
H		tBu	Me		Me	13	(4m)	80	41–42	—	—
H		tBu	H		Ph	40	(4n)	36	74.5–75.5	—	—
H		tBu	H		tBu	35	(4o)	36	53–54	—	—
H		tBu	—(CH ₂) ₅ —		—	30	(4p)	68	103–104	—	—
H		tBu	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		—	30	(4q)	59	79.5–80	—	—
H		cHex	H		H	25	(4r)	40	88.5–89	—	[10]
H		cHex	H		Me	15	(4s)	37	98.5–99	—	—
H		cHex	H		CH ₂ Ph	30	(4t)	38	94–95	—	—
H		3-Oxo-2-bornyl	Me		Me	13	(4u)	12 [d]	—	—	—
Me		Me	H		H	25	(4v)	27	50–51	—	—
Me		Ph	H		H	25	(4w)	28	104.5–105.5	—	—
	(CH ₂) ₅		Me		Me	13	(4x)	63 [e]	97.5–98.5	—	—

[a] Diese Angabe gilt für Ansätze nach der Arbeitsvorschrift. [b] Aus Acetaldehyd. [c] Aus Paraldehyd. [d] Neben 45% 3-(Ferrocenylmethyl)campher, Fp = 110–110.5 °C. [e] Neben 17% 1-Ferrocenylcyclohexen.

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dipl.-Chem. R. Herrmann
 Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

samem Auftauen gibt man 100 ml Dichlormethan zu, wäscht mit Wasser (3 × 100 ml), extrahiert mit 8proz. Phosphorsäure (2 × 100 ml), wäscht die sauren Extrakte mit 50 ml Dichlormethan und neutralisiert sie mit konz. NaOH; anschließend extrahiert man zweimal mit Dichlormethan, trocknet mit