

Synthese von Cyclopropylsilan

Marwan Dakkouri*, Hermann Kehrer und Petra Buhmann

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Eingegangen am 17. April 1979

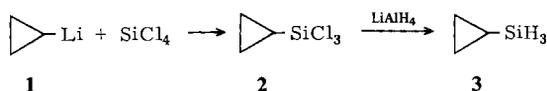
Synthesis of Cyclopropylsilane

The synthesis of cyclopropylsilane (3) from cyclopropyl lithium and tetrachlorosilane, with a yield up to 48%, is described. As with the majority of known silanes this new three-membered ring compound with a strong π -acceptor group shows no chemical reaction with oxygen or with water.

Zahlreiche Veröffentlichungen und Übersichtsartikel befassen sich eingehend sowohl mit den Bindungsverhältnissen^{1–5)} als auch mit der Reaktivität von Cyclopropan und seinen Derivaten. Eine zentrale Stellung bei der Diskussion der in diesen Arbeiten erzielten Ergebnisse nahmen die Vorstellungen von Walsh⁶⁾, Coulson⁷⁾ und Hoffmann⁸⁾ ein. Neben Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung, den zwei wichtigsten Methoden der Strukturuntersuchung an kleinen und mittleren freien Molekülen, haben die präparative Chemie und die Reaktionskinetik einen bedeutenden Beitrag zum Verständnis der Bindungsprobleme, zur Hybridisierung und elektronischen Wechselwirkung zwischen Ringelektronen und Substituenten am Ring geliefert. Es ist auffallend, daß die Substituenten in der Mehrzahl der bisher gut untersuchten Cyclopropanderivate schwache oder starke Elektronendonatoren sind^{9–12)}. Im Verhältnis dazu ist die Anzahl der ebenso untersuchten Cyclopropylverbindungen mit Elektronenakzeptoren gering^{13–17)}. Nach den Vorstellungen von Hoffmann führt gerade die Erniedrigung der Elektronendichte im Ring durch π -Elektronenakzeptor-Substituenten zu drastischen Änderungen innerhalb der Ringgeometrie. Daraus kann man klare Aussagen über die von Walsh postulierte „pseudo-Doppelbindung“ gewinnen. Aus diesem Grunde entschlossen wir uns, ein Cyclopropanderivat zu synthetisieren, in dem der Substituent als starker Elektronenakzeptor gilt. Als eine solche Verbindung bietet sich Cyclopropylsilan an. Die Silylgruppe gilt hier als weitgehend ungestörter Elektronenakzeptor, welcher mit den Ringelektronen unmittelbar in Wechselwirkung tritt.

Darüber hinaus stellt diese Verbindung ein erstes Beispiel für einen Cyclopropanring mit einem π -Elektronenakzeptor dar, der nicht selbst ein π -Elektronensystem ist wie $-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{>C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$... u. ä.

Die Versuche, Cyclopropylsilan (3) sowohl durch eine Direktsynthese aus Cyclopropyllithium und Iodsilan als auch über eine modifizierte Simmons-Smith-Reaktion aus Vinylsilan darzustellen, verliefen erfolglos. Jedoch gelang es uns, über die Umsetzung von Cyclopropyllithium mit Tetrachlorsilan, unter besonderen Synthesebedingungen und durch anschließende Behandlung mit Lithiumalanat 3 in befriedigenden Ausbeuten zwischen 31 und 48% zu erhalten.



Während unserer Versuche stießen wir auf eine Arbeit von *Mironov et al.*¹⁸⁾, in der auf die Darstellung von **3**, in Analogie zur Darstellung von anderen Cyclopropylsilanderivaten, hingewiesen wird. Diese Synthese geht von Alkoxyvinylsilanen aus, welche ebenfalls nach einer modifizierten Simmons-Smith-Synthese (Verwendung von Kupferacetat statt CuSO_4) in Alkoxy(cyclopropyl)silane übergeführt werden. Diese werden entweder mit PCl_5 oder SOCl_2 in die Chloride umgewandelt, um sie schließlich zu den entsprechenden Derivaten des Cyclopropylsilans umzusetzen. Einige Versuche, um **3** über die Cyclisierung von Triethoxy- oder Trimethoxy(vinyl)silan und anschließende Umwandlung in Trichlor(cyclopropyl)silan darzustellen schlugen fehl.

Wir möchten an dieser Stelle darauf hinweisen, daß sich die von *Mironov* angegebenen Daten über das Cyclopropylsilan widersprechen. Dort wird zwar dessen Summenformel angegeben (Sdp. $21 - 22^\circ\text{C}$), jedoch wird sowohl bei den berechneten als auch bei den experimentell gefundenen Analysenwerten auf Cyclopropenylsilan Bezug genommen.

Dies läßt vermuten, daß diese Autoren statt des Cyclopropylsilans das Derivat des ungesättigten Dreirings erhalten haben. Das würde wiederum mit unserer eigenen Erfahrung mit dieser Darstellungsmethode im Einklang stehen.

Die Entstehung und die Reinheit von **3** wurde zunächst anhand von IR-Spektren nachgewiesen. Einen weiteren, zugleich sicheren Nachweis lieferten die rotationsspektroskopischen Messungen im Spektralbereich $9.0 - 35.0$ GHz, welche *Typke*¹⁹⁾ in unserer Abteilung durchgeführt hat. Es werden die Rotationskonstanten $A = 13.996\ 4118$ (35) GHz, $B = 3.591\ 2953$ (10) GHz und $C = 3.360\ 7758$ (9) GHz aus 88 verschiedenen Übergängen bestimmt. Diese liegen sehr nah an den Werten, die man aus einer plausiblen Strukturannahme für **3** erwarten sollte. Das Gesamtdipolmoment für das **3**-Molekül beträgt 0.890 (18) Debye. Es wurde damit begonnen, die Struktur mittels Elektronenbeugung zu ermitteln.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

Cyclopropyllithium (**1**) wurde weitgehend wie in der Literatur beschrieben²⁰⁾ dargestellt. 5.7 g (≈ 0.82 mol) fein geschnittenes Lithium wurden in trockenem Ether vorgelegt und bei 0°C eine etherische Lösung von 49.0 g (0.405 mol) Cyclopropylbromid zugeetropt. Danach wurde die Lösung etwa 2 h gerührt. Die titrimetrisch bestimmte Ausbeute an **1** betrug 0.329 mol ($\approx 81\%$).

Trichlor(cyclopropyl)silan (**2**): Bei der Gewinnung dieser Verbindung mußte in erster Linie darauf geachtet werden, daß die Entstehung von Di-, Tri- und Tetracyclopropylderivaten weitgehend unterdrückt oder gar vermieden wird. Dafür wurde gesorgt, indem a) die etherische Lösung von Cyclopropyllithium zur SiCl_4 -Lösung eingetropt wurde und b) SiCl_4 in stark verdünnter Form vorlag.

Zu einer Lösung von 61.5 g (0.362 mol) SiCl_4 in 1 l Ether wurde eine frisch hergestellte Suspension von ca. 0.329 mol Cyclopropyllithium und LiBr (aus Stufe 1) in trockener N_2 -Atmosphäre tropfenweise innerhalb von 3 h zugegeben. Die Aufarbeitung ergab zwei Fraktionen, von denen die zweite bei $120 - 125^\circ\text{C}$ ($54 - 60^\circ\text{C}/60$ Torr) siedete. Anhand des Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4450$ und des IR-Spektrums wurde sie als **2** identifiziert. Ausb. 26.5 g (46%).

Cyclopropylsilan (**3**): 6.50 g LiAlH_4 wurden in 250 ml getrocknetem und peroxidfreiem Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt. In trockener N_2 -Atmosphäre wurde langsam eine Lösung von 26.5 g **2** in 150 ml THF eingetropt. Die Temp. des Reaktionsgemisches stieg auf 30°C . Nach beendetem Zutropfen (≈ 2 h) wurde das Kühlwasser im Intensivkühler abgeschaltet und der Kolbeninhalt weitere 2 h auf $35 - 45^\circ\text{C}$ erwärmt und danach bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. An den Intensivkühler waren – vom Beginn der Umsetzung an – zwei Kühlfallen von -60°C und -50°C sowie 2 Trockentürme angeschlossen. Durch entsprechende Anschlüsse konnte der Inhalt

der Kühlfallen während der Reaktion laufend IR-spektroskopisch geprüft werden. Am Ausgang des zweiten Trockenturms lagerten sich geringe Mengen eines weißen Pulvers an, vermutlich das Zersetzungsprodukt (SiO_2) von in niedrigen Konzentrationen entstandenem SiH_4 . Diese Vermutung wurde durch das IR-Spektrum bestätigt. Offensichtlich blieb ein geringer Rest SiCl_4 aus der Stufe 2 unumgesetzt, welcher sich destillativ von **2** nicht trennen ließ.

Die Reinigung des Endprodukts und die Trennung von THF erfolgte zunächst über mehrmalige Von-Kühlfalle-zu-Kühlfalle-Destillation, anschließend durch Rektifikation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 5.2 g (48%), Sdp. $24.9^\circ\text{C}/704$ Torr (oder $26.8^\circ\text{C}/760$ Torr), $n_D^{15} = 1.4063$. Die unangenehm riechende, farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit zeigte, analog zu vielen Silanen, weder mit Sauerstoff noch mit Wasser eine Reaktion. – IR (Gas): 3000–3100 (C–H-Ring), 2160 (SiH), 683 cm^{-1} (SiC).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{Si}$ (72.1) Ber. C 49.92 H 11.17 Si 38.91 Gef.²¹⁾ C 49.80 H 11.10 Si 38.58

Literatur

- ¹⁾ A. Skanke, *J. Mol. Struct.* **30**, 95 (1976).
- ²⁾ M. Randić und Z. Maksić, *Theor. Chim. Acta* **3**, 59 (1965).
- ³⁾ R. Hoffmann, Special Lectures at the XXIII International Conference of Pure and Applied Chemistry, Vol. 2, Butterworths, London 1971.
- ⁴⁾ H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.
- ⁵⁾ D. Coffey jr., *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 21 (1977).
- ⁶⁾ A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949).
- ⁷⁾ C. A. Coulson und W. E. Moffitt, *Philos. Mag.* **40**, 1 (1949).
- ⁸⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907.
- ⁹⁾ W. H. Flygare, A. Narath und W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **36**, 200 (1962).
- ¹⁰⁾ R. E. Penn und J. E. Boggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1972**, 666.
- ¹¹⁾ A. T. Perretta und V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **62**, 2469 (1975).
- ¹²⁾ R. H. Schwendeman, G. D. Jacobs und T. M. Krigas, *J. Chem. Phys.* **40**, 1022 (1964).
- ¹³⁾ R. Pearson, A. Choplin, V. W. Laurie und J. Schwartz, *J. Chem. Phys.* **62**, 2949 (1975); R. Pearson, A. Choplin und V. W. Laurie, ebenda **62**, 4859 (1975).
- ¹⁴⁾ J. T. Lemley, P. M. Skarstad und R. E. Hughes, *Acta Crystallogr., Sect. B* **12**, 35 (1976).
- ¹⁵⁾ H. N. Volltrauer und R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 260, 268 (1971).
- ¹⁶⁾ L. S. Bartell, J. P. Guillory und A. T. Parks, *J. Phys. Chem.* **69**, 3043 (1965).
- ¹⁷⁾ A. R. Mochel, C. O. Britt und J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **58**, 3221 (1973).
- ¹⁸⁾ V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. V. Shcherbinin und E. A. Viktorov, *Zh. Obshch. Khim.* (engl.) **45**, 1796 (1975) [*Chem. Abstr.* **84**, 31175z (1976)].
- ¹⁹⁾ V. Typke, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck.
- ²⁰⁾ D. Seyferth und H. M. Cohen, *J. Organomet. Chem.* **1**, 15 (1963).
- ²¹⁾ Sowohl die Elementaranalyse als auch die Bestimmung des auf 760 Torr korrigierten Siedepunktes wurden von den analytischen Laboratorien der Firma Malvissa u. Reuter, Gummersbach, vorgenommen.

[130/79]