

Synthese von Cyclobutyl- und Cyclopentylsilan

Marwan Dakkouri* und Hermann Kehrer

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

Eingegangen am 5. Mai 1981

Synthesis of Cyclobutyl- and Cyclopentylsilane

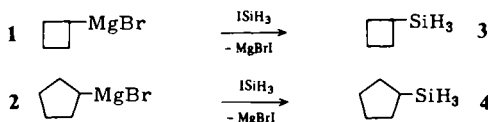
The reaction of iodosilane with cyclobutyl- or cyclopentylmagnesium bromide yielded cyclobutyl- (3) and cyclopentylsilane (4), respectively. Like cyclopropylsilane¹⁾ these new compounds show no reaction with oxygen or with water.

Die allgemein interessierenden Aspekte bei der Untersuchung substituierter kleiner Ringe sind sowohl vielfältig als auch komplex. Während in den Dreiringverbindungen die Wechselwirkung zwischen π -Systemen oder unbesetzten d-Orbitalen und den Walsh-Orbitalen primär interessiert, werden in Cyclobutan- und Cyclopentanderivaten zusätzlich die Planarität des Ringes, dessen Konformation, die relative Konfiguration der Substituenten – pseudoaxiale und pseudoäquatoriale Konfiguration – und die Pseudorotation großes Interesse verdienen.

Im Rahmen unserer eingehenden Betrachtung der Bindungsverhältnisse am Siliciumatom in der Nachbarschaft von π - oder pseudo- π -Systemen²⁻⁴⁾ erschien es zweckmäßig, eine lückenlose Reihe von Cycloalkylsilanen mit steigender Ringgröße zu untersuchen.

Kürzlich synthetisierten wir den einfachsten Vertreter dieser carbocyclischen Reihe (C_nH_{2n-1})SiH₃ (n = 3, 4, 5), das Cyclopropylsilan^{1,5)}. Die höheren Homologen sind noch nicht beschrieben.

Versuche, Cyclobutylsilan (3) analog zur Darstellung von Cyclopropylsilan¹⁾ über Trichlorcyclobutylsilan herzustellen, führten überwiegend zu einer Ringöffnung. Der Versuch, diese Verbindung über einen Ringschluß zu synthetisieren, lieferte stets undefinierte Spaltprodukte. Schließlich gelang es, sowohl 3 als auch Cyclopentylsilan (4) durch Reaktion der entsprechenden Grignardverbindung mit Iodsilan in reiner Form und in befriedigenden Ausbeuten herzustellen.



Herrn Dr. G. Schmidtberg danken wir herzlich für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Cyclobutyl- und Cyclopentylbromid erhielten wir von der Firma PCR Inc., Gainesville, Florida (Ventron, Deutschland). Beide Bromide wurden direkt vor der Verwendung frisch destilliert. Iodsilan stellten wir, mit geringfügigen Änderungen, gemäß Lit.⁶⁾ her. – Massenspektren: Varian MAT 711, kombiniert mit einem Varian-1400-Gaschromatographen. IR-Spektren: Perkin Elmer PE 580.

Cyclobutylmagnesiumbromid (1): Zu 6.8 g (0.28 mol) aktivierten Magnesiumspänen und einigen Iodkristallen in 200 ml Dibutylether wurden in trockener N₂-Atmosphäre bei 70°C 30 g (0.222 mol) frisch destilliertes Cyclobutylbromid in 50 ml Dibutylether getropft. Nachdem die Reaktion gestartet war, wurde die Temperatur auf 50°C gesenkt und anschließend die Grignard-Lösung ca. 3 h nachgerührt.

Cyclobutylsilan (3): 28 g (0.178 mol) frisch destilliertes, sowohl iod- als auch iodwasserstoff-freies Iodsilan wurden in trockener N₂-Atmosphäre innerhalb von 30 min zur Grignard-Lösung getropft. Die Temperatur wurde bei 15°C gehalten. Danach wurden an den Rückflußkühler zwei auf -78°C gekühlte Kühlfallen angeschlossen. Der Kolbeninhalt wurde dann etwa 30 min auf 40°C erwärmt. Bei Raumtemp. und unter schwachem N₂-Strom wurde über Nacht weitergerührt. Am nächsten Morgen hatten sich zwei Phasen gebildet: Eine klare obere und eine graugrüne trübe Schicht. Etwa 2/3 des Kolbeninhalts wurde bei etwa 0.1 Torr und 40°C abgezogen und in einem auf -196°C gekühlten Zweihalskolben gesammelt. Der Inhalt dieses Kolbens wurde über eine 40-cm-Drehbandkolonne rektifiziert. Die vollständige Trennung von nichtumgesetztem Iodsilan gelang erst nach zweimaligem Rektifizieren der Hauptfraktion. In einem weiteren Ansatz wurde überschüssiges Iodsilan durch Zersetzen mit 500 ml Wasser bei 0°C beseitigt. Die auf dem letzteren Weg erhaltene Ausb. war jedoch geringer. Ausb. 7.35 g (38.5%), Sdp. 55.7–56.7°C/709 Torr (korr. 57.4–58.4/760 Torr). – IR (Gas): 2980–2860 (CH-Ring), 2150 (SiH), 638 cm⁻¹ (SiC). – MS (70 eV): *m/e* = 86 (10%, M⁺), 83 (13, M⁺ – H – H₂), 58 (100, M⁺ – C₂H₄), 55 (32, M⁺ – SiH₃).

C₄H₁₀Si (86.2) Ber. C 55.73 H 11.69 Si 32.58 Gef.⁷⁾ C 55.51 H 11.52 Si 31.63

Cyclopentylsilan (4): Zu einer aus 2.2 g (90 mmol) Mg, 120 ml Ether und 13 g (90 mmol) Cyclopentylbromid hergestellten Grignard-Lösung wurden 12 g (76 mmol) frisch destilliertes Iodsilan getropft. Dabei wurde die Innentemp. auf 20–25°C gehalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei 3. Da bei der Reinigung über eine Drehbandkolonne der Ether sich nicht vollständig abtrennen ließ, mußte die Hauptfraktion durch präparative GC gereinigt werden (4-m-Metallsäule mit 15% Silicon OV-101 auf Chromosorb P, AW, 60/80 mesh, Injektionstemp. 120°C, Säulentemp. 90°C, Trägergas N₂, 2 ml/s, Vorlagen auf 0°C gekühlt). Ausb. 4.2 g (46.5%), Sdp. 88–88.5°C/714 Torr (korr. 89.5–90°C/760 Torr), *n*_D²⁰ = 1.4398. 4 riecht wie seine niedrigeren Homologen unangenehm und ist gegen Wasser und Sauerstoff beständig. – IR (Gas): 2960–2870 (CH-Ring), 2145 (SiH), 635 cm⁻¹ (SiC). – MS (70 eV): *m/e* = 100 (10%, M⁺), 97 (5, M⁺ – H – H₂), 72 (100, M⁺ – C₂H₄), 69 (40, M⁺ – SiH₃).

C₅H₁₂Si (100.2) Ber. C 59.91 H 12.07 Si 28.02 Gef.⁷⁾ C 59.78 H 11.97 Si 27.96

¹⁾ M. Dakkouri, H. Kehrer und P. Buhmann, Chem. Ber. **112**, 3523 (1979).

²⁾ W. Zeil, J. Haase und M. Dakkouri, Discuss. Faraday Soc. **47**, 149 (1969).

³⁾ M. Dakkouri und H. Oberhammer, Z. Naturforsch., Teil A **27**, 1331 (1972); M. Dakkouri und H. Oberhammer, ebenda **29**, 513 (1974).

⁴⁾ H. Oberhammer und M. Dakkouri, J. Mol. Struct. **22**, 369 (1974).

⁵⁾ M. Dakkouri, V. Typke und R. Rup, 2nd Conference on Determination of Molecular Structure by Microwave Spectroscopy and Electron Diffraction, Tübingen 1980.

⁶⁾ G. Fritz und D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. **308**, 105 (1961); **310**, 327 (1961); Chem. Ber. **94**, 1143 (1961).

⁷⁾ Die Elementaranalyse wurde von den analytischen Laboratorien der Firma Malissa und Reuter, Gummersbach, vorgenommen.